

**ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL CLUSTER LÁBIL $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$
CON EL LIGANDO HETEROCÍCLICO 4-METOXIBENCILIDENRODANINA**

HARVEY OBANDO MONTENEGRO



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2010

**ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL CLUSTER LÁBIL $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$
CON EL LIGANDO HETEROCÍCLICO 4-METOXIBENCILIDENRODANINA**

HARVEY OBANDO MONTENEGRO

Trabajo de grado presentado como
Requisito parcial para optar el título de químico

Directora

Dra. Esperanza Galarza B.

Codirector

Dr. Rodrigo Abonía G.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2010

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

HARVEY OBANDO MONTENEGRO, 1985

**“ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL CLUSTER LÁBIL $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$
CON EL LIGANDO HETEROCÍCLICO 4-METOXIBENCILIDENRODANINA”**

MATERIAS O TEMAS:

- Cluster lábil de rutenio
- Arididenrodaninas
- Polímeros organometálicos

Nota de aprobación

El trabajo titulado: " ESTUDIO DE LA REACCIÓN DEL CLUSTER LÁBIL
[Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] CON EL LIGANDO HETEROCÍCLICO 4-
METOXIBENCILIDENRODANINA ". En Cali, fue revisado por el jurado y

APROBADO

DIRECTOR

JURADO

Santiago de Cali, marzo del 2010

DEDICATORIA

***A DIOS, A MIS PADRES Y HERMANA
POR SER EL MOTOR DE MI VIDA***

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser el centro de mi vida y por permitirme ser feliz con todo lo que me ha regalado.

A mis padres, por brindármelo todo, amor, ejemplo, protección, educación, porque con su gran esfuerzo lograron sembrar en mí la meta de ser profesional y por que sin su ayuda no hubiera sido posible nada de lo que he conseguido en la vida.

A mi hermana Offir, por su inmenso cariño, por su confianza, su paciencia y por haberme comprendido siempre.

A la profesora Esperanza Galarza por su paciencia, apoyo, confianza, orientación, por brindarme parte de su conocimiento y por sembrar en mí el espíritu por la investigación.

Al profesor Rodrigo Abonía por contribuir con sus conocimientos al desarrollo del presente trabajo.

A los miembros y ex-miembros de mi grupo de investigación (Ana, Lenka, Judith, Gala, Kate y Mayra), por su apoyo, su ayuda incondicional y desinteresada, su amistad y sobre todo porque juntos pusimos en práctica lo aprendido.

A la Universidad del Valle, y en ella a todos los profesores, personal de laboratorios y demás, que con su trabajo y colaboración participaron en todo el transcurso de mi carrera. A mis compañeros de semestre y amigos por todos los buenos momentos vividos.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. OBJETIVO GENERAL	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. ANTECEDENTES	3
3.1 GENERALIDADES DE LOS CLUSTER METÁLICOS CARBONÍLICOS $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	3
3.2. REACTIVIDAD DE LOS CLUSTER METÁLICOS CARBONÍLICOS FRENTE A LIGANDOS HETEROCÍCLICOS	7
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
5. JUSTIFICACION	14
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL	13
6.1. INSTRUMENTACIÓN	15
6.2. REACTIVOS Y SOLVENTES	15
6.3. PROCESOS SINTETICOS	16
6.3.1. Síntesis del Cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	16
6.3.2. Síntesis del agregado metálico aniónico $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	17
6.3.3. Síntesis entre el cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligando 5-(4-Metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona	17
6.3.4. Síntesis entre el cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y el ligando	17

5-(4-Metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona	
6.3.5. Síntesis entre el cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ y el	18
ligando 5-(4-Metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona	
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
7.1 SÍNTESIS E IDENTIFICACIÓN DEL CLUSTER	19
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$	
7.1.1. Identificación del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	19
7.1.2. Identificación espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	20
7.1.2.1. Espectroscopia Ultravioleta	20
7.1.2.2. Espectroscopia Infrarroja	21
7.1.2.3. Resonancia magnética nuclear ^1H	22
7.1.2.4. Resonancia magnética nuclear ^{13}C	22
7.2. IDENTIFICACIÓN DEL LIGANDO HETEROCÍCLICO (Z)-5-(4-METOXIBENCILIDEN)-2-TIOXO-1,3-TIAZOLIDIN-4-ONA	23
7.2.1 Generalidades del ligando	23
7.2.2. Características espectroscópicas del ligando	24
7.2.2.1. Espectroscopia Infrarroja	24
7.2.2.2. Resonancia magnética nuclear ^1H	24
7.2.2.3. Resonancia magnética nuclear ^{13}C	25
7.3. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE EL CLUSTER $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ Y EL LIGANDO 5-(4-METOXIBENCILIDEN)-2-TIOXO-1,3-TIAZOLIDIN-4-ONA	26
7.4 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE EL CLUSTER $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ Y EL LIGANDO 5-(4-METOXIBENCILIDEN)-2-TIOXO-1,3-TIAZOLIDIN-4-ONA	31
7.4.1 Generalidades de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	31
7.4.2 Síntesis y caracterización del producto <u>22</u>	31

7.5. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE EL CLUSTER $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ Y EL LIGANDO 5-(4-METOXIBENCILIDEN)-2-TIOXO-1,3-TIAZOLIDIN-4-ONA	31
7.5.1 Síntesis e identificación de $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	31
7.5.1.1 identificación de $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	32
7.5.1.2. Características espectroscópicas de $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	32
7.5.2 Síntesis y caracterización del producto <u>23</u>	34
8. CONCLUSIONES	36
9. REFERENCIAS	37
ANEXOS	40

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Solubilidad del complejo lábil $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	18
Tabla 2. Longitudes de onda y absorbancias del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	19
Tabla 3. Vibraciones de IR del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	20
Tabla 4. Solubilidad del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina	21
Tabla 5. Vibraciones IR experimentales del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina	23
Tabla 6. Desplazamiento químico de los protones del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina	23
Tabla 7. Desplazamiento químico de los carbonos del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina	24
Tabla 8. Comparación de las transiciones electrónicas de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y en el producto $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_6\}_n]$	25
Tabla 9. Comparación de las frecuencias vibracionales presentes en $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y en el producto $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_6\}_n]$	26
Tabla 10. Comparación de las frecuencias vibracionales presentes en 4-Metoxibenzilidenrodanina y en $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_6\}_n]$	26
Tabla 11. Solubilidad del cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	30
Tabla 12. Longitudes de onda y absorbancias del cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	30
Tabla 13. Vibraciones de IR del cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	31

ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Espectro UV del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ en CH_2Cl_2	40
Anexo 2. Espectro IR para el cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	40
Anexo 3. Espectro RMN ^1H expandido para el cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ en DMSO-d_6	41
Anexo 4. Espectro RMN ^{13}C del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ en acetona- d_6	41
Anexo 5. Espectro IR para el ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina	42
Anexo 6. Espectro RMN ^1H del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina en DMSO-d_6	42
Anexo 7. Espectro RMN ^{13}C del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina en DMSO-d_6	43
Anexo 8. Experimento RMN- ^{13}C -DEPT del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina en DMSO-d_6	43
Anexo 9. Experimento RMN-HSQC del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina en DMSO-d_6	44
Anexo 10. Espectro UV del compuesto 21	45
Anexo 11. Experimento del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina. a. Estado inicial en solución de THF b. Transcurridas 48 horas en solución de THF.	45
Anexo 12. Espectro IR del compuesto $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_6\}_n]$	46
Anexo 13. Espectro RMN ^1H del producto $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_6\}_n]$	46

Anexo 14. Espectro RMN ^{13}C del producto $[\{\text{Ru}(\text{MeO}-\text{BRd})(\text{CO})_6\}_n]$	47
Anexo 15. Espectro IR del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	47
Anexo 16. Espectro RMN ^{13}C del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	48
Anexo 17. Espectro IR del Compuesto <u>22</u>	48
Anexo 18. Espectro RMN ^1H del producto <u>22</u>	49
Anexo 19. Espectro RMN ^{13}C del producto <u>22</u>	49
Anexo 20. Espectro UV del cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	50
Anexo 21. Espectro IR de la zona carbonílica del cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$	50
Anexo 22. Espectro RMN ^1H a campo alto del cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ en DMSO-d_6	50
Anexo 23. Espectro RMN ^{13}C del cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ en DMSO-d_6	51
Anexo 24. Espectro IR del producto <u>23</u>	51
Anexo 25. Espectro RMN ^1H del producto <u>23</u>	52
Anexo 26. Espectro RMN ^{13}C del producto <u>23</u>	52

ABREVIATURAS

Ar-	Sustituyente arilo
-ArRod	(Z)/(E)-5-Arilidenrodaninas
-BRd	Bencilidenrodaninas
CCD	Cromatografía de capa delgada
Cm ⁻¹	Unidad de Numero de onda
Dmpymt	4,6-dimetilpirimidina-2-tiona
DBT	Dibenzotiofeno
g	Gramo
GISIOMCA	Grupo de investigación en síntesis organometálica y catálisis.
H ₂ abq	2-amino-7-8-benzoquinolina
HOp _y	2-hidroxipiridina
HdpkO	bis(2-pyridyl)cetona oxima
Dmpymt	4,6-dimetilpirimidina-2-tiona
IR	Espectroscopia Infrarroja
L	LUMO
Lvms	levamisol
Me	Metil
nm	nanometros
o-	orto
PySH	piridina-2-tiol
RMN ¹ H y ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear protónica y de carbono 13
THF	tetrahidrofurano
UV	Espectroscopia de Ultravioleta y visible
vs	vibración tensión simétrica

π

σ

$^{\circ}$

$^{\circ}\text{C}$

% T

pi

sigma

Grados

Grados Celsius

porcentaje de transmitancia

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la reactividad de los agregados metálicos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ con el ligando heterocíclico [5-(4-metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona] a través de reacciones térmicas.

Se comparó con la literatura los cluster de partida y el ligando a través de las técnicas espectroscópicas como IR, RMN ^1H y ^{13}C . Posteriormente, se realizó la síntesis a través de la reacción 1:1 de los tres agregados metálicos con el ligando, en atmósfera inerte, agitación constante y reflujo de THF. Los productos obtenidos fueron similares entre sí, de color café-rojizo, posiblemente con una estructura polimérica de fórmula $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_2\}_n]$ en donde los átomos involucrados en la coordinación fueron el nitrógeno endocíclico y el azufre del grupo tiona del anillo de la rodanina.

1. INTRODUCCIÓN

Un cluster o agregado metálico se define como un grupo finito de átomos metálicos unidos por enlaces directos M-M, formando una estructura cíclica¹. La mayoría de los estudios realizados con este tipo de compuestos se han hecho con los agregados trimetálicos carbonílicos del grupo 8, especialmente con los de osmio y rutenio. Estos últimos, exhiben frente a diversos ligandos con átomos donores de N, S y O, una reactividad muy variada lo que ha dado origen a novedosas formas de coordinación en la química de los agregados metálicos.

Las reacciones de los cluster carbonílicos toman mucho tiempo para la formación de los productos debido a la baja activación del enlace M-CO, por eso se busca una manera en la que se permita el desplazamiento y sustitución de ligandos CO por ligandos que faciliten la síntesis de nuevos productos. Dentro de este contexto, el presente trabajo de investigación involucra la labilización del agregado metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$, mediante el uso de óxidos de trialquilaminas con el fin de remover carbonilos coordinados e introducir el grupo cianometil.

Inicialmente en este trabajo se presenta una sección general de antecedentes que recopila los tipos de reacciones que sufren los agregados trimetálicos carbonílicos. Posteriormente, se muestran las metodologías sintéticas empleadas, una descripción detallada de las condiciones de reacción y los instrumentos utilizados para la caracterización de los productos. En último lugar, se expone un capítulo de resultados y discusión, el cual contiene el análisis de los datos espectroscópicos y las propiedades físicas y químicas de los productos obtenidos.

2. OBJETIVOS

2. 1. GENERAL

Realizar la reacción entre el agregado trimetálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y el ligando heterocíclico 5-(4-Metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona.

2. 2. ESPECÍFICOS

Sintetizar, identificar por espectroscopía el agregado metálico $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ y compararlo con la literatura.

Comparar con la literatura las características químicas del ligando heterocíclico 5-(4-metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona.

Determinar las condiciones de reacción del cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ con el ligando 5-(4-metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona.

Elucidar las estructuras de los nuevos clusters organometálicos por métodos espectroscópicos uni y bidimensional (IR, RMN, ^1H , ^{13}C) y espectrometría de masas.

3. ANTECEDENTES

Los cluster o agregados metálicos son compuestos cuya principal característica es la presencia del enlace metal-metal que da origen a una estructura cíclica en donde cada átomo metálico está ubicado en los vértices de un poliedro y los enlaces metal-metal corresponden a las aristas de éste. Presentan bajo estado de oxidación, alta carga nuclear efectiva y propiedades similares al estado metálico, como son su apariencia coloreada, actividad redox y maleabilidad, entre otras. El interés en dichos compuestos, se centra en el estudio de su reactividad frente a diversos ligandos; sin embargo, solo hasta mediados de los 90s el estudio de estos compuestos denominados cluster o agregados organometálicos ha centrado su atención en ligandos heterocíclicos nitrogenados y azufrados, debido que tales ligandos ofrecen nuevas posibilidades para la preparación de complejos polinucleares con potenciales aplicaciones en catálisis¹.

3.1 GENERALIDADES DE LOS CLUSTER METÁLICOS CARBONÍLICOS [Ru₃(CO)₁₂], [Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] y Na[Ru₃(μ-H)(μ-CO)(CO)₁₀]

El enlace metal-metal se caracteriza por la presencia de los orbitales moleculares σ , π y δ de enlace y antienlace, en donde el orbital σ y el σ^* se originan por el solapamiento de los orbitales atómicos d_z^2 , los orbitales π y π^* por los orbitales atómicos d_{xy} y d_{yz} , mientras que los orbitales δ y δ^* originados por el traslape de los orbitales atómicos $d_{x^2-y^2}$ y d_{xz} . Tal como se observa en la figura 1.

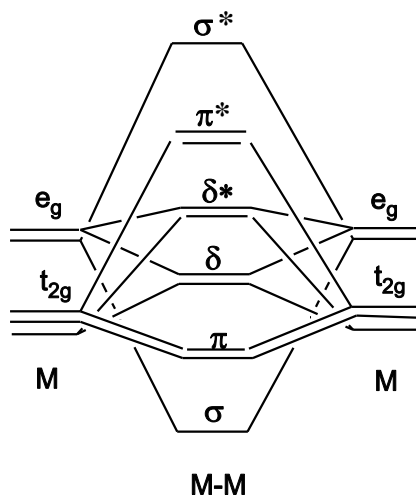
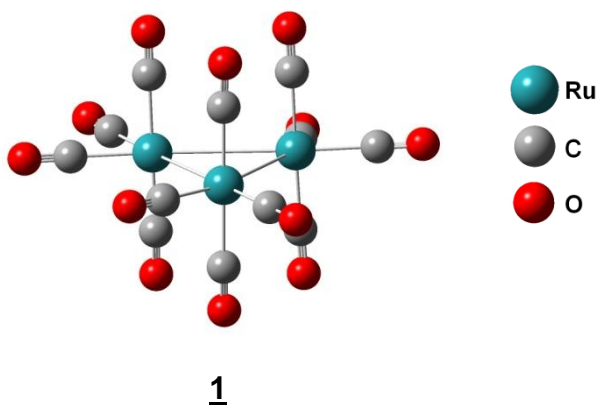
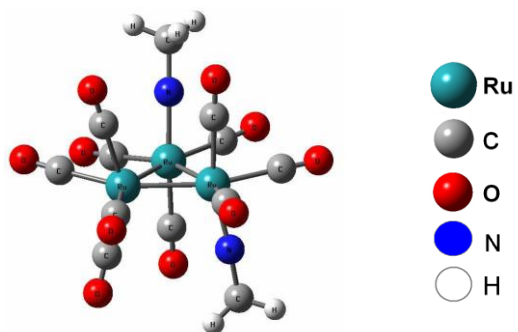


Figura 1. Diagrama de orbital molecular para el enlace M-M

Un importante grupo de cluster carbonílicos que poseen este tipo de enlace es el de los agregados metálicos del grupo 8, en donde un buen representante es el cluster dodecacarboniltrirutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ **1**, un triángulo equilátero que presenta el grupo puntual D_{3h} , es decir, posee 3 ejes C_2 perpendiculares al eje C_3 , un plano vertical y uno horizontal; todos los grupos carbonilos son terminales, la distancia M-C de los CO axiales son mayores que los CO ecuatoriales, por la competencia de la retrodonación³. A esto se suma que presenta una reactividad química interesante debido a que las fuerzas de sus enlaces M-M es intermedia entre los agregados análogos de Fe y Os⁴.

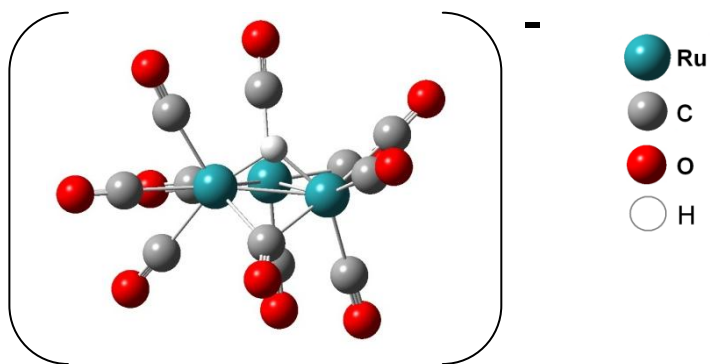


Las reacciones de los cluster carbonílicos toman mucho tiempo para la formación de los productos debido a la baja activación del enlace M-CO, por eso se busca una manera en la que se permita el desplazamiento y sustitución de ligandos CO, por ligandos que faciliten la síntesis de nuevos productos. Dentro de este contexto, el presente trabajo de investigación involucra la labilización del agregado metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ **1** a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ **2**, mediante el uso de óxidos de trialquilaminas con el fin de remover carbonilos coordinados. Los enlaces $-\text{CO}$ terminales son ligandos aceptores π y el ligando CH_3CN no presenta el efecto π ⁵, esto le confiere al enlace M-NCCH₃ una menor energía y por ello mayor labilidad. El cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ **2** se forma por el desplazamiento de dos ligandos CO reemplazados por dos ligandos CH_3CN quienes son mejores grupos salientes, permitiendo así que sus reacciones requieran condiciones más suaves y menores tiempos de ejecución.



2

Del mismo modo, se presenta el cluster $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ 3 que se caracteriza por una reactividad mayor a la de su precursor 1, pues su estructura posee un grupo carbonilo y un ligando hidruro, ambos en forma de puente confiriéndole así una gran utilidad por la versatilidad de los productos que se obtienen de sus reacciones con ligandos orgánicos de tipo heterocíclicos.

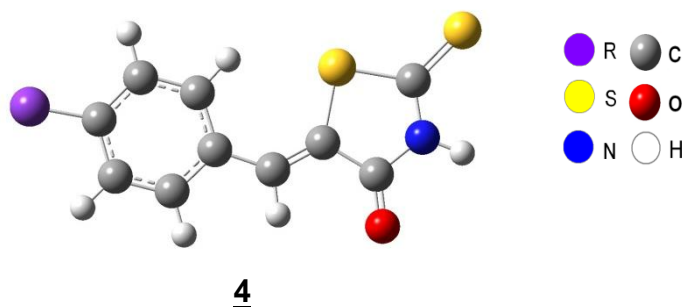


3

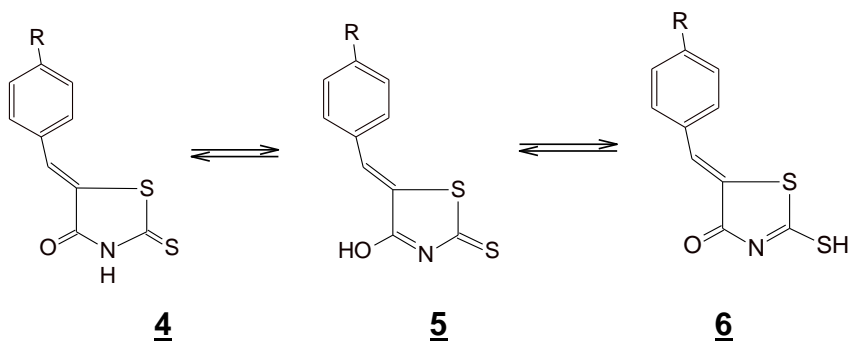
3.2. REACTIVIDAD DE LOS CLUSTER METÁLICOS CARBONÍLICOS FRENTE A LIGANDOS HETEROCÍCLICOS

Los compuestos heterocíclicos hacen parte de los ligandos de mayor interés y estudio en la última década dentro de la química de coordinación pues se caracterizan por presentar en su estructura anillos que contienen otros átomos además de carbono, siendo los más comunes nitrógeno, oxígeno y azufre. Entre las estructuras más destacadas se encuentran el furano, pirrol y tiofeno, compuestos heterocíclicos de 5 miembros que utilizan orbitales sp^3 siendo π excedentes, y los anillos de seis miembros como la piridina, la cual utiliza orbitales sp^2 formando una nube π deficiente. Estas características y otras, han convertido a los compuestos heterocíclicos en ligandos óptimos para realizar diversas reacciones frente a átomos metálicos.

Para el grupo de investigación en síntesis organometálica y catálisis, GISIOMCA, existe una clase importante de ligandos de este tipo que son objeto de su estudio, los compuestos heterocíclicos aromáticos denominadas comúnmente como arilidenrodaninas o (Z)-5-arilidenrodaninas (ArRod) **4** quienes además de poseer el anillo rodanínico presentan un anillo fenílico unido a la rodanina a través de un enlace vinílico, éstos se caracterizan por ser potenciales puntos de coordinación al átomo metálico a través de enlaces M-C, M-S, M-N y M-O, en reacciones como ortometalaciones, adición oxidativa, entre otras⁶.



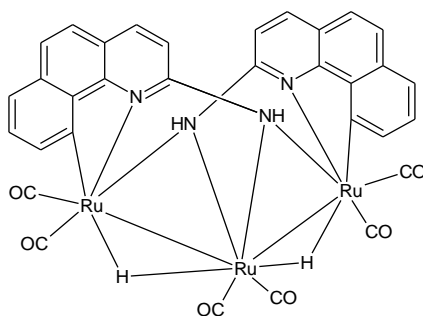
La estructura de las ArRod **4** fue elucidada por rayos X^{7, 8} y se caracteriza por presentar una isomería configuracional tipo Z, sin embargo, en solución existe la posibilidad de encontrar también los tautómeros **5** y **6** (Esquema 1).



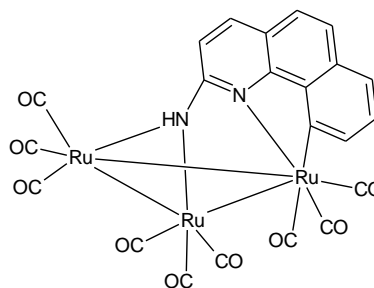
Esquema 1. Tautomerismo cetoenólico para ArRod

Como primer ejemplo de ligandos estructuralmente análogos a las ArRod se muestra la 2-amino-7,8-benzoquinolina (H₂abq) que reacciona con los cluster **1** y **2**⁹, la versatilidad del ligando se observa en la unión al Ru tanto por el N del grupo amino como por el piridínico. La reacción de la H₂abq con **1**, en una proporción de 1:2.2 (clúster: ligando) y calentando a reflujo de tolueno durante 3h origina el clúster [Ru₃(μ-H)₂(μ₃-η³-abq-C,N,N)₂(CO)₆] **7** y en reacción con **2** en THF a 20 °C produce el clúster [Ru₃(μ₃-η³-abq-C,N,N)(CO)₉] **8**. El producto **7** procede con dos moles de ligando, el cual es

formado con el mismo modo de coordinación de **8** sin la formación de hidruros puente y con el rompimiento de un enlace Ru-Ru.

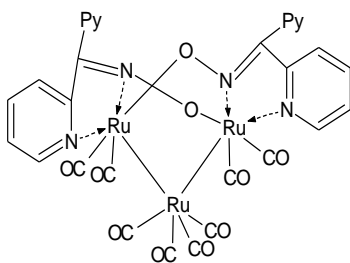


7

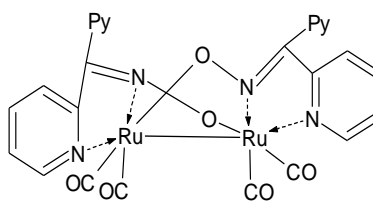


8

Cabeza y colaboradores en el 2003 estudiaron la reactividad del cluster **1** con dos moles de bis(2-pyridyl)cetona oxima (Hdpko) en reflujo de THF en donde se obtuvo una mezcla de $[\text{Ru}_3(\mu,\eta^3\text{-dpko-N,N,O})_2(\text{CO})_8]$ **9** y $[\text{Ru}_2(\mu,\eta^3\text{-dpko-N,N,O})_2(\text{CO})_4]$ **10**¹⁰, en ambos productos se observa cómo el N y el O del ligando se unen simultáneamente al Ru. La distancia Ru-Ru es más grande para **9** [3.5388 Å], que la distancia para **10** [2.620 Å], esto sucede porque al existir solamente dos átomos de rutenio la repulsión va a ser menor debido al tamaño de la molécula.

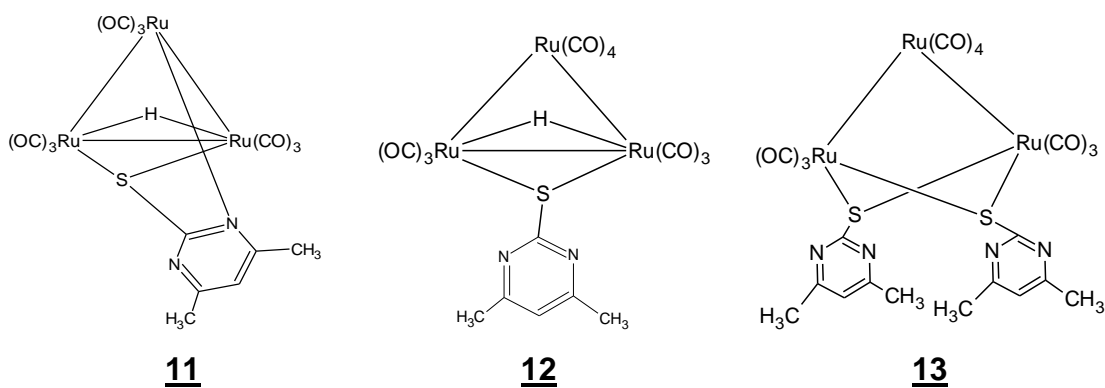


9



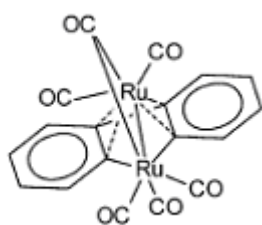
10

En 1995 AU Y-K y colaboradores reportaron la síntesis y caracterización de cluster carbonílicos de Rutenio con el ligando 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona (dmpymt), éste en reacción con el cluster **2** y utilizando CH_2Cl_2 como solvente genera $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-dmpymt})]$ **11** en donde el N y el S del ligando se encuentran unidos al cluster simultáneamente, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-dmpymt})]$ **12** y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{dmpymt})_2$ **13**,¹¹ evidenciando diversos modos de coordinación, en especial por el enlace tiona característico de este ligando. La estructura del compuesto **13** es producto de la liberación de H_2 por parte de dos moléculas de ligando que se unen al cluster en forma de puentes por medio de los átomos de S del exociclo, la distancia entre Ru-Ru aumenta de tal manera que ocurre el rompimiento del enlace M-M.

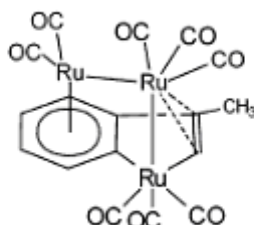


De la misma manera como son importantes los átomos N, O y S presentes en los ligandos, también es importante observar clusters en donde el ligando contenga dobles enlaces y un anillo aromático tal como lo presentan las ArRod; Chehata y colaboradores¹² muestran varias reacciones en donde el cluster **1** reacciona con Dibenzotiofeno (DBT), 3-MetilDBT y 2-MetilDBT, produciendo los compuestos **14**, **15** y **16**. En la formación del compuesto **14** se rompen los enlaces de C-S de la DBT para liberar azufre, esta reacción utiliza como gas de arrastre el H_2 que es el posible responsable de la

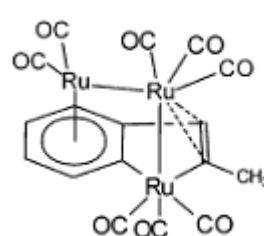
liberación del azufre en forma de H_2S . En la formación de los productos **15** y **16**, el anillo trinuclear se rompe y ocurre como en **14** la desulfuración.



14

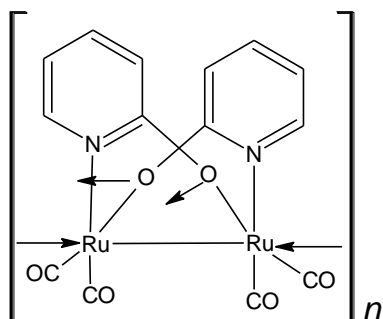


15

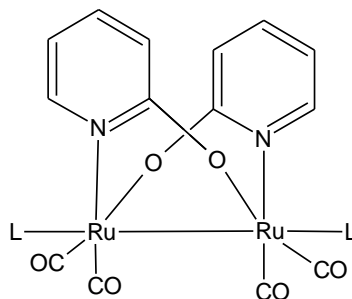


16

Como se muestra en las reacciones anteriores, existe la posibilidad del rompimiento del enlace M-M para dar forma a diversos productos, a estos se suman los reportados en 1990 por Andreu y colaboradores¹³ provenientes de la reacción del cluster **1** con la 2-hidroxipiridina (HOpy) en proporción 1:3, en calentamiento a reflujo de tolueno donde el producto $[\{\text{Ru}_2(\mu\text{-Opy})_2(\text{CO})_4\}_n]$ **17** se caracteriza por ser un sólido amarillo insoluble en solventes comunes, mientras que la reacción en proporción 1:6 originó el dímero **18e**, el cual se forma también a partir de la reacción del polímero **17** con ligandos neutros produciendo complejos binucleares de Rutenio (I).

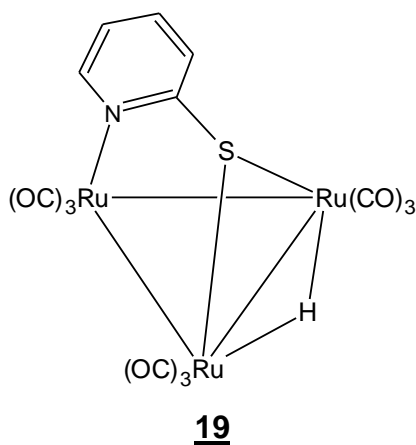


17



$\text{L}=\text{CO}$ (**18a**), $\text{L}=\text{NCMe}$ (**18b**),
 $\text{L}=\text{PPh}_3$ (**18c**), $\text{L}=\text{P(OPh)}_3$ (**18d**),
 $\text{L}=\text{HOpy}$ (**18e**)

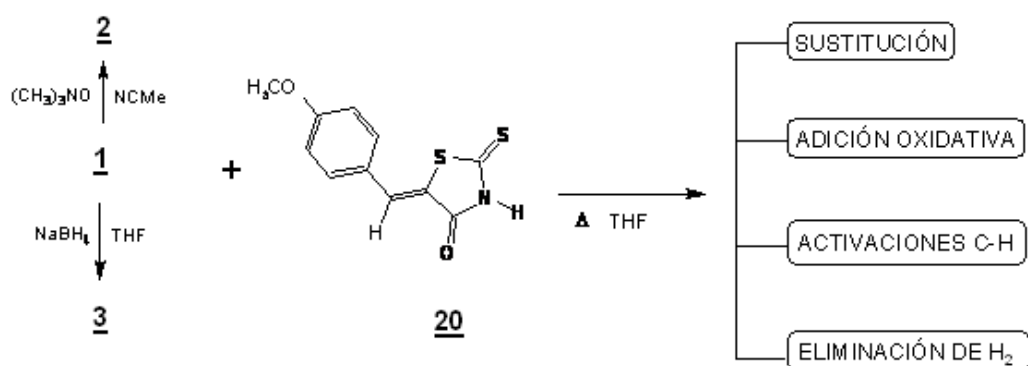
En un estudio adicional, Andreu y colaboradores realizaron la reacción del cluster **1** con el ligando piridina-2-tiol (pySH) en proporción 1:3, en reflujo de tolueno y al igual que en el ejemplo anterior, se obtuvo un producto polimérico $[\{\text{Ru}(\text{pyS})(\text{CO})_2\}_n]$ de color rojo oscuro. Fue posible aislar el intermediario que conserva la nuclearidad inicial $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-pyS})(\text{CO})_9]$ **19**.



De acuerdo con los anteriores antecedentes, el sistema NH o SH que forma los tautómeros **4** y **6** de los ligandos arilidenrodanínicos evidencian la formación de productos tanto clusters como polímeros. En el grupo GISIOMCA, se plantea que los sustituyentes arilidénicos pueden aumentar el rendimiento para formar clusters trimetálicos coordinados por N, S o por ambos y observar la posible competencia entre ellos y el enlace vinílico ó con el anillo aromático; esto es, al aumentar los posibles sitios de coordinación conllevaría a la formación de productos que conserven la trinuclearidad y en mayor proporción que los polímeros.

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Para la obtención de los productos de la reacción térmica entre el cluster carbonílico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ **2** y el ligando (Z)-5-(4-metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona **20** se escogió la ruta sintética descrita en el esquema 2. Se realizaron las reacciones del cluster **1** y **3** con el ligando para hacer una comparación entre sus posibles productos y los de la reacción principal.



Esquema 2. Reacción térmica esperada entre **1**, **2** y **3** con el ligando **20**

Con base a la reactividad de los cluster carbonílicos de rutenio **1**, **2** y **3**, a la diversidad de átomos presentes en el ligando que pueden formar enlaces, a las investigaciones reportadas, se deben tener en cuenta las reacciones que se pueden presentar tales como sustitución, ortometalación (adox intramolecular) y adox intermolecular, activaciones C-H y eliminación de H_2 . De estas reacciones el número de posibles productos es innumerable lo que hacer virtualmente imposible representar la estructura de cada uno de ellos, por lo cual se elude esta parte.

5. JUSTIFICACIÓN

Con base en los antecedentes, el sistema NH o SH que genera los tautómeros ceto-tiona y ceto-tiol respectivamente, de los ligandos arilidenrodanínicos, evidencia la formación de productos tanto clusters como polímeros; por esto se plantea que los sustituyentes arilidénicos, en particular el grupo metoxi, pueden aumentar el rendimiento del anillo rodanínico para formar clusters trimetálicos coordinados por N, S o por ambos y observar la posible competencia entre ellos y el enlace vinílico ó el anillo aromático, es decir, al aumentar los posibles sitios de coordinación conduciría a la formación de otros productos en mayor proporción que los polímeros.

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1 INSTRUMENTACIÓN

El monitoreo de las reacciones fue controlado por CCD con placas de sílica gel Sigma Aldrich 25EA, empleando como revelador una lámpara UVSL -25 a longitudes de onda corta y larga (254 nm y 365 nm). Para eliminar los solventes se utilizó un rotoevaporador Heidolph WP 2000. El equipo utilizado en la determinación de los puntos de fusión de los compuestos precursores y los compuestos sintetizados es un fusiómetro digital Electrothermal 9100.

Los espectros electrónicos se tomaron en un espectrofotómetro UV–VIS 160 A SHIMADZU, en un rango de 800-200 nm. Los espectros IR fueron tomados en un equipo FTIR-8400/8900 SHIMADZU, con un rango de 400 a 4000 cm^{-1} , en pastillas de KBr para muestras sólidas.

Los espectros RMN ^1H , ^{13}C y bidimensionales fueron tomados en un espectrofotómetro Bruker UltrashieldTM NMR de 400MHz empleado como solvente DMSO- d_6 . El espectro de masa se realizó en el equipo QTOF con ionización del tipo electrospray (ESI-MS). Los anteriores equipos pertenecen al laboratorio de Espectroscopía de la Universidad del Valle.

6.2 REACTIVOS Y SOLVENTES

El aislamiento y purificación de algunos productos se hizo por lavados y cromatografía de columna, realizados con sílica gel marca MERCK (70-230 mesh).

Los solventes empleados en las reacciones y en las técnicas cromatográficas fueron metanol, THF, etanol, hexano, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, acetato de etilo, acetona, ácido trifluoroacético grado analítico. Los reactivos utilizados fueron dodecarbonyltrirutenio, N-óxido de trimetilamina con purezas del 98%, borohidruro de sodio, cloruro de calcio y tamices moleculares, de la casa comercial Sigma–Aldrich. El ligando heterocíclico 5-(4-metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona fue proporcionado por el Grupo de Síntesis en Compuestos Heterocíclicos de la Universidad del Valle.

6.3. PROCESOS SINTÉTICOS

6.3.1. Síntesis del Cluster 2

Se disolvieron 100 mg (0.157mmol) de 1, color naranja brillante, en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (15:1), se adicionaron 25 mg (0.312 mmol) de N-óxido de trimetilamina (ONMe_3) en 10 mL de CH_3CN y la mezcla de reacción se sometió a agitación constante, bajo atmósfera y burbujeo de N_2 a una temperatura inicial de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, (baño de hielo seco-acetona). Transcurridos 15 minutos, la solución se dejó a temperatura ambiente tomando un color naranja claro lo que evidenció la formación del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$. Después de 1 hora la mezcla de reacción se tornó de color amarillo intenso y se filtró con sílice para columna en donde se retuvo el exceso de ONMe_3 , y el sólido amarillo 2 (84.6 mg (0.127mmol), 84.6%) fue obtenido por remoción del solvente a presión reducida. Debido a su inestabilidad térmica se guardó bajo N_2 en el refrigerador¹⁴.

6.3.2. Síntesis del agregado metálico aniónico 3

Se disolvieron 100 mg de 1 (1mmol) en 20 mL de THF con 8.87 mg NaBH₄ (1.5 mmol) en 2.5 mL de metanol seco, a temperatura ambiente como lo reporta la literatura¹⁵, el color cambió de naranja a rojo oscuro, después de 40 min se observó la formación del derivado aniónico 3 mediante un espectro de IR en solución de acetonitrilo, realizando una comparación con los datos espectroscópicos obtenidos por Johnson y colaboradores.

6.3.3. Síntesis entre el cluster 1 y el ligando 20

A una disolución de 100.1 mg (0.156 mmol) de 1 en 20 mL de THF seco¹⁶, se adicionó bajo atmosfera inerte 40.1 mg (0.160 mmol) del ligando 20 previamente disuelto en 20 mL de THF. La mezcla se agitó a reflujo, durante 48 h controlando el desarrollo de la misma por CCD usando como eluente una mezcla hexano: acetato de etilo (7/3 v/v). El disolvente se eliminó a presión reducida obteniendo 85.2 mg (60.8 %) del producto 21.

6.3.4. Síntesis entre el cluster 2 y el ligando 20

Se disolvieron en un baño de hielo 100.4 mg (0.151 mmol) de [Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] 2, preparado previamente en 35 mL de THF seco y a esta solución se adicionó 38.2 mg del ligando 20 disueltos en 35 mL de THF, la mezcla de reacción se sometió a reflujo en agitación constante y bajo atmosfera de Argón tomando una coloración rojiza después de 4 horas de reacción, el solvente es concentrado a presión reducida y la mezcla separada por TLC usando como eluente hexano, en primer lugar, para eliminar el exceso de cluster labil 2, posteriormente una mezcla hexano: acetato de etilo

(7/3 v/v) para eliminar el exceso de ligando y finalmente metanol para obtener 83.6 mg (60.3%) el producto 22.

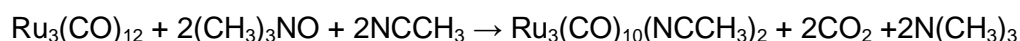
6.3.5. Síntesis entre el cluster 3 y el ligando 20

A una disolución de 101.8 mg (0.164 mmol) de 1 en 20 mL de THF seco, se adicionó bajo atmósfera inerte 8.7 mg (0.23mmol) de NaBH₄ disueltos en 5 mL de metanol seco, la mezcla se agitó 40 minutos a temperatura ambiente, observándose un cambio de color naranja a rojo oscuro, indicando por IR y RMN ¹H, la formación Na[Ru₃(μ-H)(μ-CO)(CO)₁₀] tal como se describe en el literal 6.3.2, a continuación se añadieron 40.2 mg (0.159 mmol) del ligando 20 disuelto en 20 mL de THF seco a reflujo y agitación. A las 48 h se terminó la reacción monitoreada por CCD usando como eluyente una mezcla hexano: acetato de etilo (7: 3v/v). Posteriormente, el disolvente fue eliminado a presión reducida y el producto separado por TLC usando como eluyente hexano, en primer lugar, para eliminar el exceso de cluster 3, posteriormente una mezcla hexano: acetato de etilo (7/3 v/v) para eliminar el exceso de ligando y finalmente metanol para obtener 88.3 mg (62.2%) del producto 23.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. SÍNTESIS E IDENTIFICACIÓN DEL CLUSTER $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ **2**

El cluster lábil **2** fue sintetizado a partir del cluster **1**, N-óxido de trimetilamina y acetonitrilo, a una temperatura inicial de -78°C y llevada hasta temperatura ambiente durante una hora, tal como se muestra en la siguiente reacción:



Teniendo en cuenta la fluxionalidad de estos complejos de rutenio y la posible existencia de una mezcla de isómeros geométricos, la geometría de este cluster **2** fue optimizada por el método semiempírico PM3, adicionalmente, se obtuvo la energía usando DFT con el funcional B3LYP y la base LACVP**. Este estudio computacional del agregado metálico permitió determinar que el isómero energéticamente mas estable posee los grupos NCMe en posiciones axiales *trans* uno al otro¹⁷.

7.1.1. Identificación del cluster **2**

El cluster **2** es un sólido amarillo-naranja, de fórmula $\text{Ru}_3\text{C}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{H}_6$ y peso molecular 665.21 g/mol, con punto de descomposición de 198°C , soluble en solventes orgánicos de polaridad media a temperatura ambiente, según se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Solubilidad del complejo lábil **2**

Solventes/Temperatura	Frío (baño de hielo)	Temp. Amb. (25°C)	Caliente (40-60°C)
Metanol	-	-	+
Etanol	-	+ / -	+
Acetona	-	+ / -	+
DMSO	+	+	+
THF	+	+	+
Acetato de Etilo	+	+	+
Diclorometano	+	+	+
Cloroformo	-	+ / -	+
Tolueno	-	-	+ / -
Hexano	-	-	-

- Insoluble; + Soluble; + / - Solubilidad intermedia

7.1.2. Identificación espectroscópica de **2**

7.1.2.1. Espectroscopia Ultravioleta

El espectro de UV, mostrado en anexo 1, fue tomado en CH_2Cl_2 y las transiciones electrónicas se presentan en la tabla 2. Las transiciones A y B se pueden atribuir al grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ pues estas se originan por la transición de un orbital no enlazante a un orbital π^* . La banda C se relaciona con las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ tanto de Ru-Ru como de Ru-CO.

Tabla 1. Longitudes de onda y absorbancias del cluster **2**

Bandas de absorción	λ (nm)	Absorbancia	Transición electrónica
A	237.5	0.370	$\sigma - \pi^*$
B	262.5	0.440	$\sigma - \pi^*$
C	370.5	1.331	$\pi - \pi^*$

El análisis del espectro UV es importante ya que permite observar los efectos de las transiciones electrónicas en los nuevos clusters sintetizados.

7.1.2.2. Espectroscopia Infrarroja

El espectro infrarrojo (Anexo 2), fue tomado en pastilla de KBr. En este espectro se observan las bandas que corresponden a los CO terminales. En la tabla 3 se observa la similitud de las bandas experimentales con las reportadas por Foulds y Lewis¹⁸, aunque en el espectro experimental no se observan tres bandas que son 2086 (débil), 1987 (hombro) y 1954 (medio), es posible inferir que estas se encuentren solapadas pues las bandas a 1999 y 2023 cm^{-1} son muy amplias. Se sabe que el número de bandas carbonílicas brinda información acerca de la geometría del cluster, entre menor cantidad de señales mayor es la simetría de la molécula; en el cluster lábil **2** la simetría es C_1 , de las bandas reportadas en la literatura aparecen solamente 4 bandas, como se mencionó anteriormente, estas vibraciones son a longitudes de onda tan cercanas, que es muy probable que no se resuelvan completamente y de esta manera se solapan.

Tabla 3. Vibraciones de IR del cluster **2**

Asignación de grupo funcional	<u>Bandas reportadas</u> <u>(cm⁻¹)</u>	<u>Bandas experimentales</u> <u>(cm⁻¹)</u>
ν C-H	-----	2962
C \equiv N	2400-2010	2313
ν C \equiv O	2086	-----
	2055	2050
	2018	2023
	1999	1999
	1987	-----
	1954	-----
	1819	1817
ν CH ₃ def. asim.	-----	1416
ν CH ₃ def. sim.	-----	1365
ν Ru-N	-----	575

7.1.2.3. Resonancia magnética nuclear ¹H

Se observa un singulete para los 6 protones de los 2 grupos CNMe en 2.06 ppm tal como se muestra en su espectro expandido (Anexo 3). Las demás bandas, 2.49 ppm y 3.30 ppm, corresponden a señales del DMSO-d₆ y del agua asociada a éste, respectivamente. Lo anterior comprueba lo descrito en la literatura pues el desplazamiento esperado para el CNMe es a 2.4 ppm¹⁹.

7.1.2.4. Resonancia magnética nuclear ¹³C

En el espectro de RMN ¹³C (Anexo 4), las señales a 28.92 ppm y a 205.291 ppm corresponden a la acetona-d₆. El carbono del grupo -CH₃ del CNMe tiene un desplazamiento a 54.053 ppm, y la señal del carbono cuaternario -C \equiv N se encuentra a 185.58 ppm. La señal observada en 199.5 ppm se le atribuye a todos los grupos carbonílicos C \equiv O del cluster debido a su carácter

fluxional, una mejor resolución en esta zona sería posible si el experimento se realiza a muy bajas temperaturas²⁰.

7.2. IDENTIFICACIÓN DEL LIGANDO HETEROCÍCLICO (Z)-5-(4-METOXIBENCILIDEN)-2-TIOXO-1,3-TIAZOLIDIN-4-ONA 20

7.2.1 Generalidades del ligando 20

La 4-Metoxibencilidenrodanina es un ligando de formula $C_{11}H_9NO_2S_2$ con un peso de 251.33 g/mol y un punto de fusión de 243 °C. Es un compuesto medianamente polar a temperatura ambiente como se observa en la tabla 4.

Tabla 4. Solubilidad del ligando 4-Metoxibenzilidenrodanina

Solventes/Temperatura	Frío (baño de hielo)	Temp. Amb. (25°C)	Caliente (40-60°C)
Metanol	+ / -	+ / -	+ / -
Etanol	+ / -	+ / -	+ / -
Acetona	+ / -	+ / -	+
DMSO	+	+	+
THF	+ / -	+ / -	+
Diclorometano	-	+ / -	+ / -
Cloroformo	-	-	+ / -
Hexano	-	-	-

- Insoluble; + Soluble; + / - Solubilidad intermedia

La figura 2 permite observar la numeración de los átomos que componen la molécula de ligando 20.

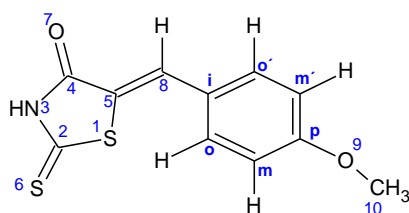


Figura 2. Numeración de los átomos del ligando 4-Metoxibencilidenrodanina 20.

7.2.2. Características espectroscópicas de 20

Los resultados obtenidos en los experimentos espectroscópicos se compararon con los caracterizados previamente por Delgado P.²¹, de esta forma se caracterizó el ligando 20.

7.2.2.1. Espectroscopia Infrarroja

El espectro IR (Anexo 5), fue tomado en pastilla de KBr. Las asignaciones para estas bandas están en la Tabla 5.

7.2.2.2. Resonancia magnética nuclear ¹H

El espectro fue tomado en DMSO-d₆, las señales y sus respectivas asignaciones están reportadas en la Tabla 6, estos datos coinciden con lo descrito en la literatura. (Ver Anexo 6)

Tabla 5. Vibraciones IR experimentales del ligando **20**

Modo de Vibración (cm ⁻¹)/ Ligando	Bandas Experimentales (Cm ⁻¹)
ν N-H	3132.18
ν_{sim} C-H aromático	3006.82
ν_{sim} H-C=C	2839.99
ν_{sim} C=O	1686.64
ρ HC=C	1584.42
ρ C=C aromático	1564.16
ρ N-H	1443.62
ρ C-H	1511.13
ν_{asim} C-N-C	1260.40
ν C-O-C _{asi}	1239.18
ν C=S	1187.22
ν C-O-C _{sim}	1170.71
ν_{asim} C=S	779.19
ν C-S anillo	679.88

Tabla 6. Desplazamiento químico de los protones del ligando **28**.

Señal	δ Experimental (ppm)	δ Reportado (ppm)
H3	13.72(s)	13.77(s)
H8	7.56(s)	7.52(s)
Ho y Ho'	7.08(d)	7.08(d)
Hm y Hm'	7.53(d)	7.48(d)
H10	3.81(s)	3.94(s)

7.2.2.3. Resonancia magnética nuclear ¹³C

El espectro de RMN ¹³C, observado en el Anexo 7, también coincide con lo descrito en la literatura y la asignación de las bandas observadas se encuentra organizada en la Tabla 7.

Tabla 7. Desplazamiento químico de los carbonos del ligando **28**.

Señal	δ Experimental (ppm)	δ Reportado (ppm)
C2 (C=S)	195.95	195.5
C4 (C=O)	169.88	168.9
C5	125.93	125.3
C8	132.31	129.8
Ci	122.73	124.6
Cp	161.81	125.4
Co y Co'	115.54	131.2
Cm y Cm'	133.10	132.1
C10	56.00	56.00

Las anteriores asignaciones se corroboraron con el experimento DEPT ^{13}C y el experimento RMN bidimensional HSQC apreciables en los anexos 8 y 9, respectivamente.

7.3. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE EL CLUSTER $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ **2** Y EL LIGANDO **20**.

Para las reacciones térmicas entre el cluster **2** y el ligando **20**, se buscaron unas condiciones favorables para que procediera en menor tiempo, éstas variaron desde temperatura ambiente hasta un calentamiento a reflujo usando como solvente THF, ésta última fue la más apropiada teniendo en cuenta la solubilidad del ligando, pues su solubilidad aumenta en THF caliente; la extraña solubilidad del ligando no permitió hacer uso de unas condiciones de reacción más suaves. Se obtuvo el producto **21** con un porcentaje de rendimiento de 60.3% que se descomponía en un rango de 290°C - 294°C , se caracteriza por ser un sólido café-rojizo, soluble en disolventes muy polares como el metanol, etanol, DMSO y THF e insoluble en disolventes no polares como el cloroformo y hexano.

El espectro UV del producto **21** (Anexo 10) permite observar una evidente transformación pues no se observan las bandas características de las transiciones del grupo $C\equiv N$ del acetonitrilo indicando de esta manera la posible presencia del ligando en la estructura del producto, además se observa la banda a 220 nm debida a transiciones $\sigma - \pi^*$ de heteroátomos $C=O$ y $C=S$. La otra señal a 409.0 nm es propia de las transiciones $\pi - \pi^*$ de compuestos bencénicos, lo que demuestra que se conserva el anillo bencénico del ligando.

Tabla 8. Comparación de las transiciones electrónicas de **2** y en el producto **21**

Bandas de absorción	λ (nm) 2	λ (nm) producto 30	Transición electrónica
A	237.5	220.0	$\sigma - \pi^*$
B	262.5		$\sigma - \pi^*$
C	370.5	409.0	$\pi - \pi^*$

Como estudio soporte para descartar cualquier tipo de degradación del ligando en el proceso de la síntesis, éste se sometió a las mismas condiciones de reacción, es decir, calentamiento hasta reflujo de THF durante 48 h y se monitoreó por UV; transcurrido este tiempo, el espectro no mostró ningún cambio aparente y por lo tanto se descarta una degradación del ligando (Ver anexo 11).

El espectro de IR (Anexo 12) fue tomado en pastilla de KBr y a continuación se realiza una comparación del producto con el cluster de partida **2** (Tabla 9) y con el ligando **20** (Tabla 10):

Tabla 9. Comparación de las frecuencias vibracionales presentes en 2 y en el producto 21

Modo de Vibración (cm ⁻¹)	Cluster de partida <u>2</u> (cm ⁻¹)	Producto (cm ⁻¹)
Tension C-H del metilo	2962	-----
Deformación asimétrica y simétrica de C-H	1416 1365	----- 1303.79
Región carbonílica CO	2050, 2023, 1999, 1817	2054, 2017 1989
Tensión C≡N	2313	-----

Tabla 10. Comparación de las frecuencias vibracionales presentes en 20 y en 21

Modo de Vibración (cm ⁻¹)	Ligando (cm ⁻¹)	Producto (cm ⁻¹)
ν N-H	3132.18	3448.49
ν_{sim} C-H _{aromático}	3006.82	2925.82
ν_{sim} H-C=C	2839.99	2848.67
ν_{sim} C=O	1686.64	1687.60
ρ HC=C	1584.42	1584.42
ρ C=C _{aromático}	1564.16	-----
ρ N-H	1443.62	-----
ρ C-H	1511.13	1510.16
ν_{asim} C-N-C	1260.40	1261.36
ν C=S	1187.22	1156.25
ν C-O-C _{sim}	1170.71	1027.99
ν_{asim} C=S	779.19	731.94
ν C-S _{anillo}	679.88	572.82

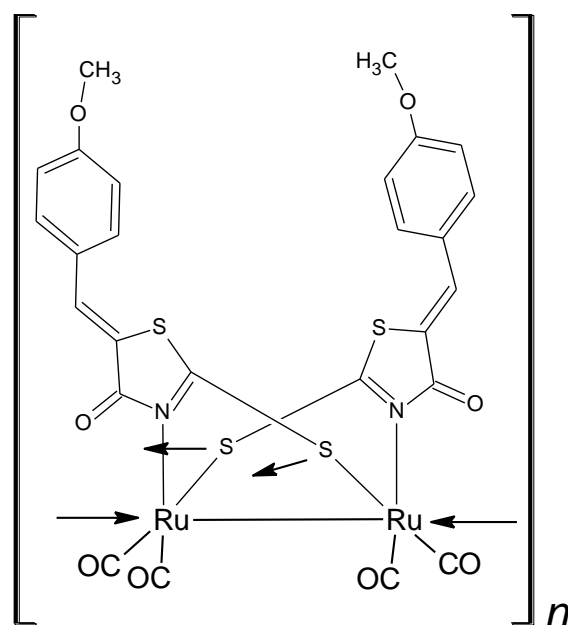
De acuerdo con las tablas anteriores se observa que el producto obtenido conserva las vibraciones de los enlaces más importantes correspondiente al ligando heterocíclico y al cluster precursor 2 lo cual permite inferir que el anillo rodanínico no ha sufrido ruptura. Además, se observan las vibraciones M-CO terminales presentes, aunque con un menor número de señales,

queriendo enmarcar con ello que el compuesto formado contiene pocos grupos CO o describe una reorganización de los mismos en manera muy simétrica. La poca presencia de grupos CO en la estructura del compuesto se puede atribuir a dos factores, el primero corresponde a la reacción de eliminación de H₂ debido a la coordinación de dos moles de ligando a través del anillo de la rodanina a cada rutenio del cluster, el segundo factor y el más probable corresponde al posible rompimiento del enlace M-M y por ende a la formación de un complejo de más baja nuclearidad y con poca presencia de grupos CO. Las bandas de vibración C-H del metilo y las de tensión C≡N no se conservan, lo que sugiere la ausencia de grupos NCMe en la estructura del producto obtenido.

Al comparar el espectro RMN ¹H del ligando **20** con el espectro del producto (Anexo 13) se observa que la región aromática está bastante distorsionada lo cual no permite una identificación confiable de los protones aromáticos ni del protón vinílico H8. Los protones H10, correspondientes al grupo R metoxi, aún se encuentran en la estructura del producto y ampliando la región de 0ppm a -25 ppm no se observa ninguna señal por lo que se descarta la presencia de un hidruro puente en la estructura del producto.

En el espectro de RMN ¹³C (Anexo 14) las señales son muy pequeñas pero se pueden apreciar algunas señales sobresalientes como el caso de 171.2ppm (C4=O), 129.63 ppm (C5), 53.22 ppm (OCH₃) y los carbonos aromáticos pertenecientes al anillo: 131.0 ppm (Ci), 114.35 ppm (CHo), 134.8 ppm (CHm), y 158.6 ppm (Cp). La señal a 194.9 ppm se le puede atribuir tanto a C2=S como a los grupos carbonílicos C≡O presentes en la estructura del producto.

De este compuesto sólo se puede concluir, con base en las características físicas y en la espectroscopia obtenida, que la estructura del producto **21** posiblemente es un compuesto polimérico similar a **17**, del cual se propone una estructura análoga a la descrita por Andreu y colaboradores; en donde los estudios de estos autores mostraban que el sistema N-Ru y S-Ru en simultánea producían compuestos poliméricos de coloración rojiza mientras que los sistemas simultáneos N-Ru y O-Ru generaban polímeros de coloración amarilla. El producto **21** presenta una coloración café-rojiza por lo que se plantea que en este caso se cumple el primer sistema mencionado quedando $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_2\}_n]$, tal como se puede apreciar en la siguiente estructura:



21

7.4 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE EL CLUSTER $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 1 Y EL LIGANDO 20.

7.4.1 Generalidades de 1

En el espectro IR del agregado metálico 1 (Anexo 15), aparecen tres bandas de vibración a 2955.98 cm^{-1} , 2017.41 cm^{-1} , 1996.19 cm^{-1} , que corresponde a la vibración CO de los carbonilos terminales de los átomos de Rutenio. El espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 (Anexo 16) presenta una señal a 196.9 ppm atribuida a todos los doce carbonilos debido a la fluxionalidad²².

7.4.2 Síntesis y caracterización del producto 22

La reacción se llevó a cabo en reflujo de THF y el producto 22 posee las características mencionadas para 21, es decir, es un sólido café-rojizo, soluble en disolventes polares como el etanol e insoluble en disolventes no polares como el hexano. Los espectros de IR, RMN ^1H y ^{13}C , tal como se muestran en los anexos 17, 18 y 19 respectivamente, no permiten una elucidación acertada sobre el producto y además manifiestan que hay una gran similitud con los obtenidos para 21.

7.5. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE EL CLUSTER $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ 3 Y EL LIGANDO 20.

7.5.1 Síntesis e identificación de 3

El agregado aniónico 3 es producto de la reacción del cluster 1 en presencia del agente reductor NaBH_4 usando como solvente THF. Según la literatura²³ el NaBH_4 puede usarse para introducir un ligando hidruro por una reacción

de metátesis y es probable que muchas de estas metátesis procedan vía un complejo transitorio $[\text{BH}_4^-]$. Aunque no existe un mecanismo propuesto, se cree que el ataque del ion hidruro puede ocurrir sobre el carbono carbonílico o dentro de la esfera de coordinación del metal²⁴.

7.5.1.1 identificación de 3

El cluster 3 es un sólido rojo, con fórmula molecular $\text{Na}[\text{Ru}_3\text{C}_{11}\text{O}_{11}\text{H}]$ y peso 635.21 g/mol con un punto de fusión de 188 °C. Este agregado metálico tiene una pseudo simetría Cs (m), su estructura posee un grupo carbonílico y un ligando hidruro en forma de puente. Las pruebas de solubilidad se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Solubilidad del cluster 3

Solventes/Temperatura	Frío (baño de hielo)	Temp. Amb. (25°C)	Caliente (40-60°C)
Etanol	+	+	+
DMSO	+	+	+
THF	+	+	+
Cloroformo	+ / -	+ / -	+
Hexano	+	+	+

- Insoluble; + Soluble; + / - Solubilidad intermedia

7.5.1.2. Características espectroscópicas de 3

7.5.1.2.1. Espectroscopia Ultravioleta

El espectro UV (Anexo 20) del cluster aniónico 3 en DMSO presenta las transiciones electrónicas descrita en la Tabla 12. Las bandas A y B se

originan por las transiciones electrónicas $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$, respectivamente, perteneciente al grupo cromóforo $C\equiv O$ que se encuentra en la estructura de forma puente.

Tabla 12. Longitudes de onda y absorbancias del cluster **3**

Bandas de absorción	λ (nm)	Absorbancia	Transición electrónica
A	262.5	0.760	$n-\pi^*$
B	328.0	0.629	$\pi-\pi^*$

7.5.1.2.2. Espectroscopia Infrarroja

En el espectro de IR de la zona carbonílica del compuesto **3**, tomado en solución de acetonitrilo (Anexo 21), aparecen bandas a 2066 cm^{-1} , 2016 cm^{-1} , 1974 cm^{-1} , 1952 cm^{-1} y a 1706 cm^{-1} , correspondientes a carbonilos terminales y carbonilos puente, las cuales son equivalentes a las reportadas en la literatura por Johnson²⁵ tal como se aprecia en la Tabla 13.

Tabla 13. Vibraciones de IR del cluster **3**

Modo de Vibración	Bandas reportadas (cm^{-1})	Bandas experimentales (cm^{-1})
v CO terminal	2075, 2016, 1985, 1950	2066, 2016, 1974, 1952
v CO puente	1706	1706

7.5.1.2.3. Resonancia magnética nuclear ^1H

Este cluster aniónico posee únicamente un protón, correspondiente al hidruro puente, el cual se observa en el espectro a campo alto a -14.31 ppm, valor muy cercano al de la literatura a -13.93 ppm en CD_3CN ²⁶ (Anexo 22).

7.5.1.2.4. Resonancia magnética nuclear ^{13}C

Este espectro de RMN en DMSO- d_6 (Anexo 23) muestra cuatro señales asignadas a grupos carbonílicos terminales a 203.6 ppm, 203.7 ppm, 168.6 ppm, 168.7 ppm.

7.5.2 Síntesis y caracterización del producto 23

El producto se obtuvo por medio de la reacción in-vitro de 3 y 20 en reflujo de THF. Al igual que en los dos casos anteriores, el producto obtenido no pudo ser identificado por las técnicas espectroscópicas comunes pues sus espectros no aportaron información que conllevara a su plena identificación (Ver anexos 24, 25 y 26).

Finalmente, todo este procedimiento conduce a plantear la no viabilidad de las reacciones térmicas entre los cluster trinucleares de rutenio y el ligando heterocíclico 20 puesto que lo deseado para la reacción era evitar la formación del polímero pero las evidencias físicas y químicas de los productos obtenidos demuestran la posible formación de éste, en lugar de los productos que conservaran la trinuclearidad característica de los cluster de partida. Aunque la reacción se llevó a cabo con dos cluster de tipo lábil 2 y 3 se presentaron unos tiempos de reacción altos comparados con las reacciones de este tipo, lo más probable es que se deba al amplio número de

sitios activos por los que se puede unir el ligando a los cluster, esto implica tener una posible competencia en solución de los mismos.

8. CONCLUSIONES

Se logró la labilización del agregado metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y a $\text{Na}[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$. En el primer caso, mediante el uso de N-óxido de trimetilamina y CNMe; en el segundo, en presencia del agente reductor NaBH_4 introduciendo un ligando hidruro puente por una reacción de metátesis al agregado precursor. Lo anterior se pudo comprobar con los reportes de la literatura.

Se pudo comparar con la literatura las características generales del ligando heterocíclico 5-(4-metoxibenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona.

Debido a la solubilidad del ligando se debió escoger unas condiciones de reacción muy fuertes, reflujo de THF. El uso de estas condiciones facilita, generalmente, el rompimiento del enlace M-M o el deterioro de los precursores.

Se descartó una posible degradación del ligando a través de un monitoreo por UV, pues se sometió de manera individual a las mismas condiciones de reacción y no se observó un cambio significativo en las bandas.

Las reacciones térmicas entre los agregados trinucleares de rutenio **1**, **2** y **3**, y el ligando heterocíclico **20** condujeron a la formación de un compuesto, de características similares en los tres casos, color café-rojizo no identificable por técnicas espectroscópicas comunes. De acuerdo con los antecedentes y con las características del producto **21** se planteó la estructura polimérica análoga a **17** de fórmula $[\{\text{Ru}(\text{MeO-BRd})(\text{CO})_2\}_n]$ en donde los átomos involucrados en la coordinación fueron el nitrógeno endocíclico y el azufre del grupo tiona del anillo de la rodanina.

9. BIBLIOGRAFÍA

-
1. **COTTON**, A. F; **WILKINSON**, G; **MURILLO**, C and **BOCHMANN**, M. Advanced Inorganic Chemistry. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p 652-657.
 2. **ELSCHENBROICH**, C. ; **SALZER**, A. In Organometallics. A Concise Introduction. 2ed. New York: Wiley-Vch. 1992. p386.
 3. **JOHNSON** , BRIAN F.G. Transition Metal Cluster. 2 ed. New York: Jhon Willey & Sons,1980. p 25.
 4. **HUGES**, A.K. **WADE**, K. *Coordination Chemistry Reviews*. 197, **2000**, 191–229.
 5. **SHRIVER**, D. F.; **ATKINS**, P. W. Inorganic chemistry. 3 ed. Oxford: University Press, 1993. p 228-240
 6. **MACHADO**, R. et al. *Journal Organometallic Chemistry*. 689, **2004**, 2486.
 7. **DELGADO**, P.: **QUIROGA**, J. ; **COBO**, J. ; **LOW**, J. N ; **GLIDEWELL**, C. Acta Cryst, C61, **2005**, 477-482.
 8. **DELGADO**, P. : **QUIROGA**, J. ; **DE LA TORRE**, J. M. ; **COBO**, J. ; **LOW**, J. N ; **GLIDEWELL**, C. Acta Cryst, C62, **2006**, 382-385.
 9. **CABEZA**, J. A.; et al. *Organometallics*. 21, **2002**, 5055-5059.

-
10. **CABEZA**, J. A.; et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2003**, 4159-4165.
11. **AU**, Y-K et al. *Inorganica Chimica Acta*. 228, **1995**, 267-275.
12. **CHEHATA**. A; et al. *Organometallics*. 22, **2003**, 1585-1587.
13. **ANDREU**, P.; et al. *Journal Chemistry Society Dalton Transition*, **1990**, 2201-2204.
14. **FOULDS**, G.; **JOHNSON**, B.F.; **LEWIS**, J. *Journal Organometallics. Chemistry*. **1985**, 147-153.
15. **JOHNSON**, B.F.; **LEWIS**, J; **SUSS**, G.; **RAITHBY**, P.R. *Journal Chemistry Society Dalton Transition*. **1979**, 1356-1361.
16. **PERKIN**, D; **ARMEREGO**, W.L. Purification of Laboratory Chemicals. 2 ed. New York: Pergamon Press Ltda, 1980, p 230.
17. **PAREDES**, K.; **CEDEÑO**, D.; **GALARZA**, E. Estudio Computacional del Agregado Metálico $[Ru_3CO_{10}(NCMe)_2]$. Grupo de Investigación en Síntesis Organometálica y Catálisis, GISIOMCA, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia. 2008.
18. **FOULDS**, G.; **LEWIS**, J. *Journal Organometallics Chemistry*. **1985**, 123-128.

19. SILVERSTEIN, R.M; BASSLES, G. C.; MORRIL, T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5 Ed. New York: John Wiley and Sons. **1990.** Tabla p 212.

20. AIME, S. et al. *Inorganic Chemistry*. 25, **1986**, 4004-4010.

21. DELGADO, P.; et al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15, **2007**, 484-494.

22. CABEZA, J.A.; DEL RIO, I; RIERA, V; GARCIA-GRANDA, S; SUAREZ, M. *Organometallics*. 21, **2002**, 5055-5039.

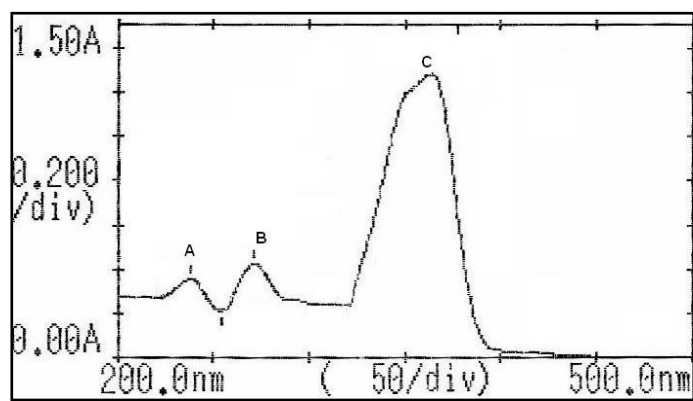
23. Op Cit [5]. p 274.

24. ALBERS, M. O. and **COVILLE, N.** *Journal Coordination Chemistry Review*. 53, **1984**, 227.

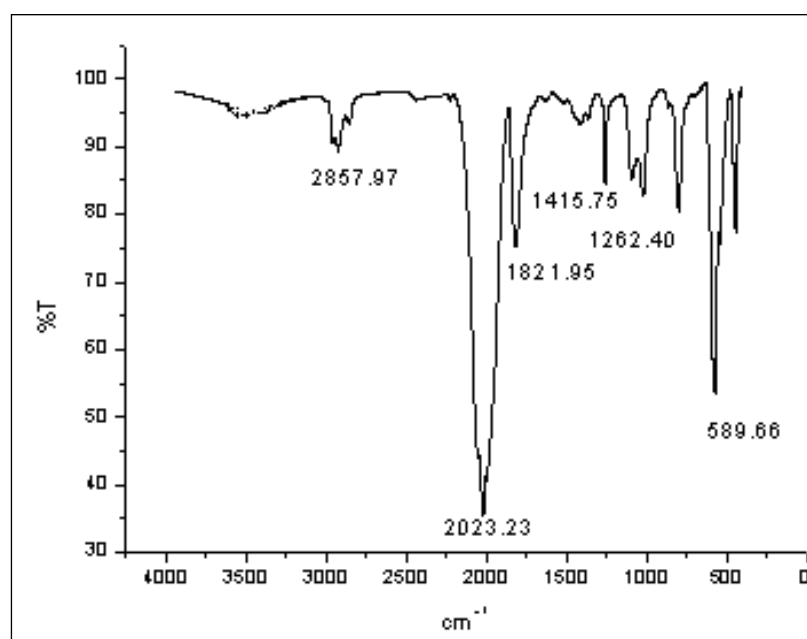
25. JOHNSON, B.F.; LEWIS, J; SUSS, G.; RATHBY, P.R. *Journal Chemistry Society Dalton Transition*. **1979**, 1356.

26. Ibid.

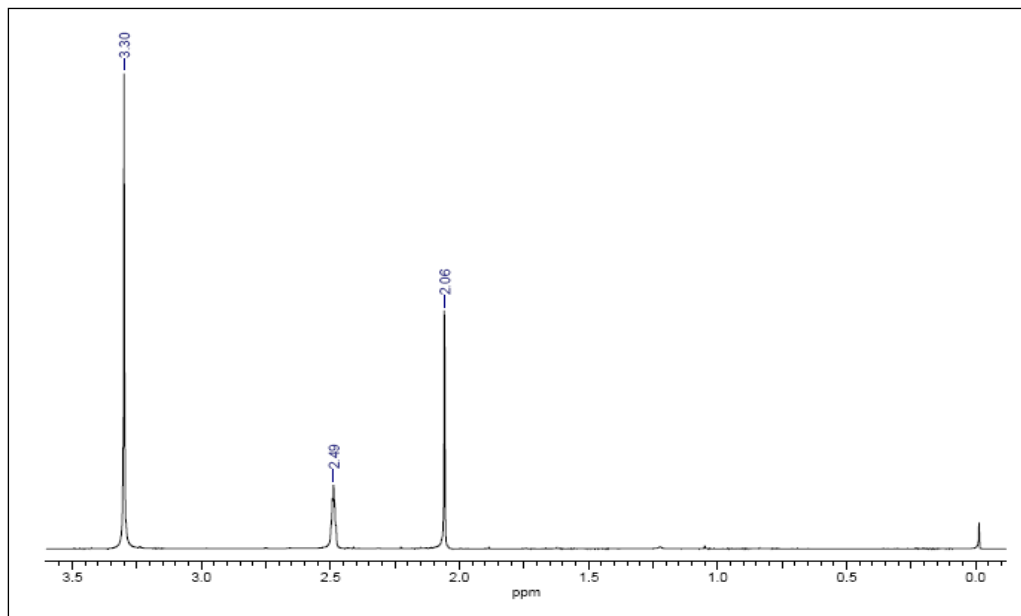
ANEXOS



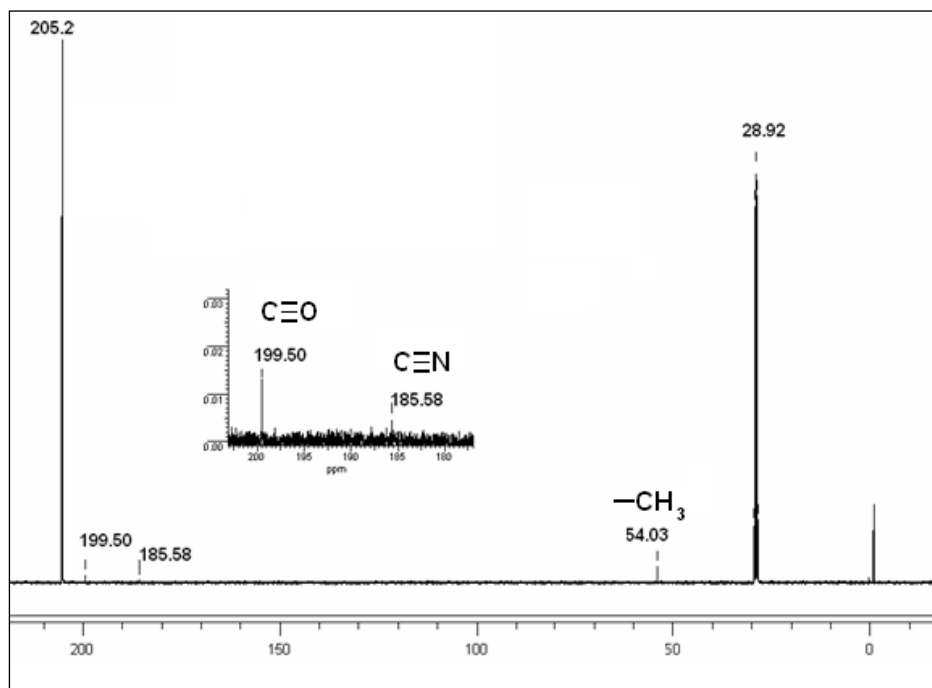
Anexo 1. Espectro UV del cluster 2 en CH₂Cl₂



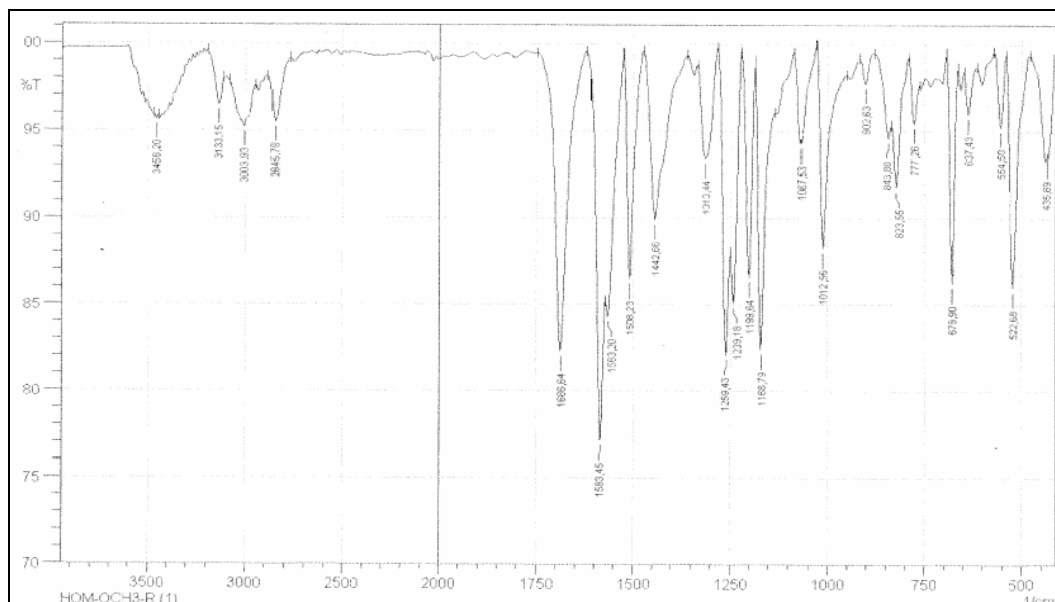
Anexo 2. Espectro IR para el cluster 2



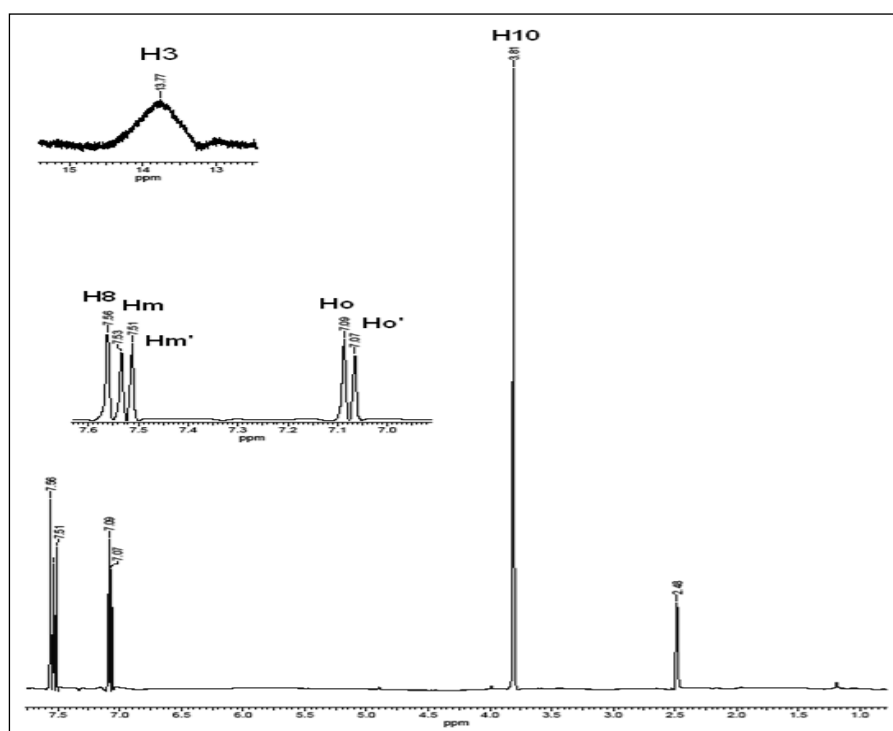
Anexo 3. Espectro RMN ^1H expandido para el cluster **2** en DMSO-d_6



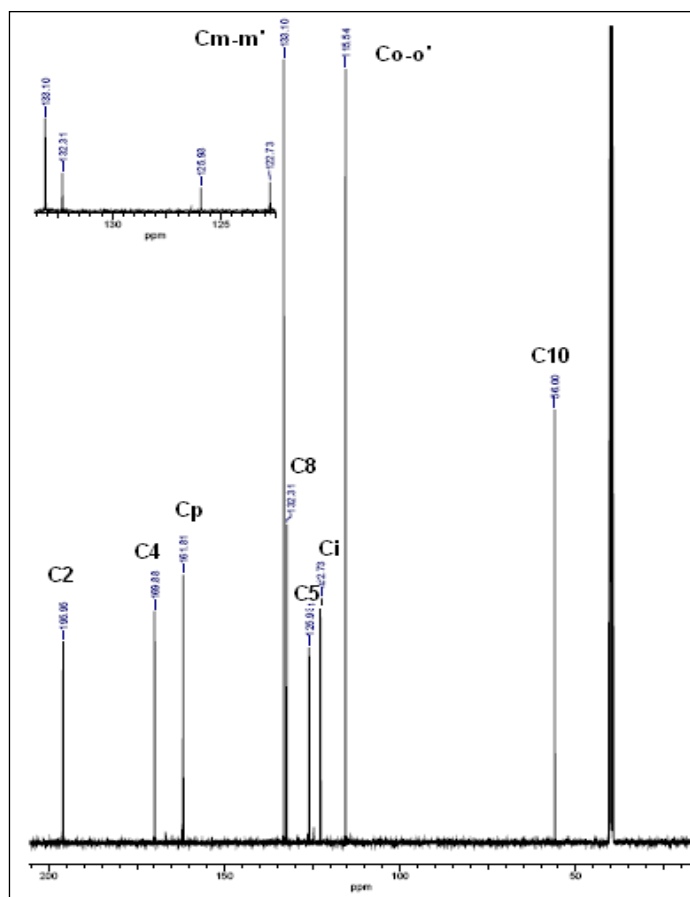
Anexo 4. Espectro RMN ^{13}C del cluster **2** en acetona- d_6



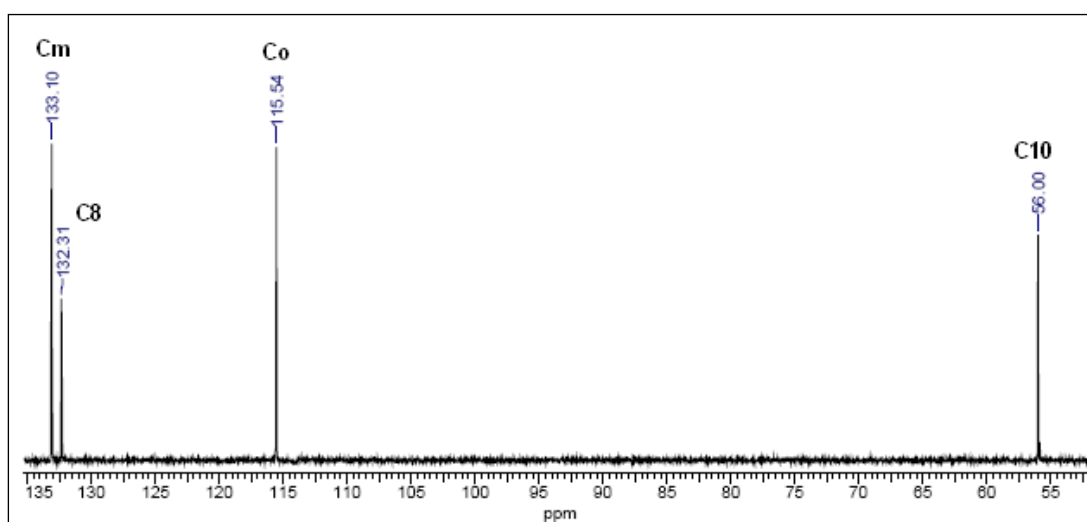
Anexo 5. Espectro IR para el ligando **20**



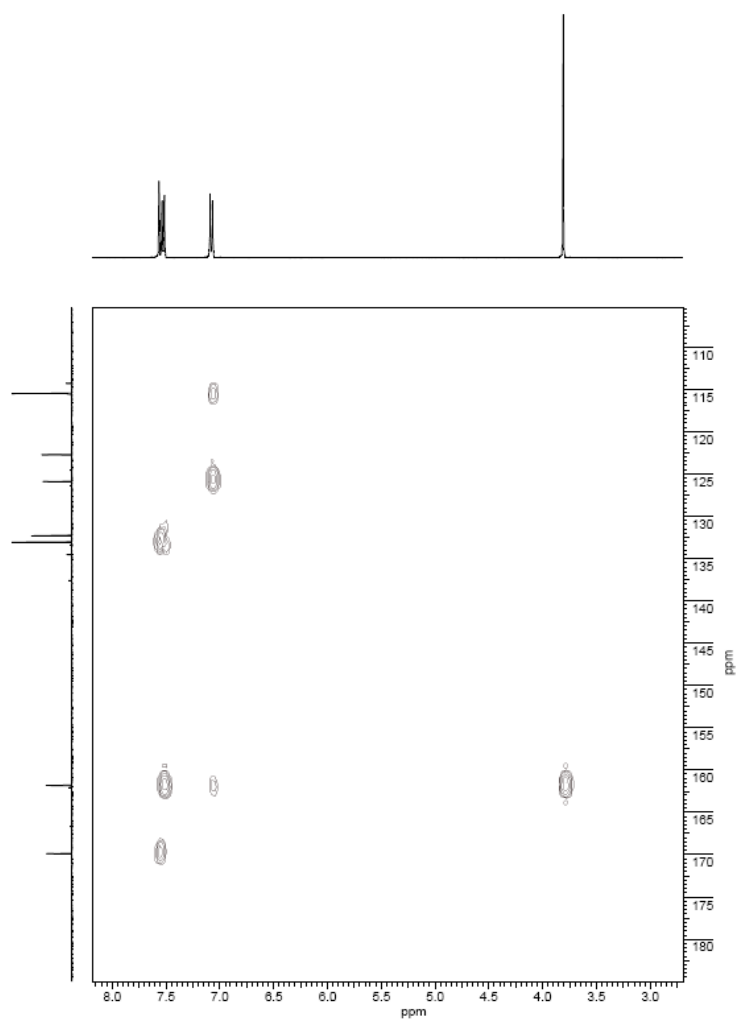
Anexo 6. Espectro RMN ^1H del ligando **20** en DMSO-d_6



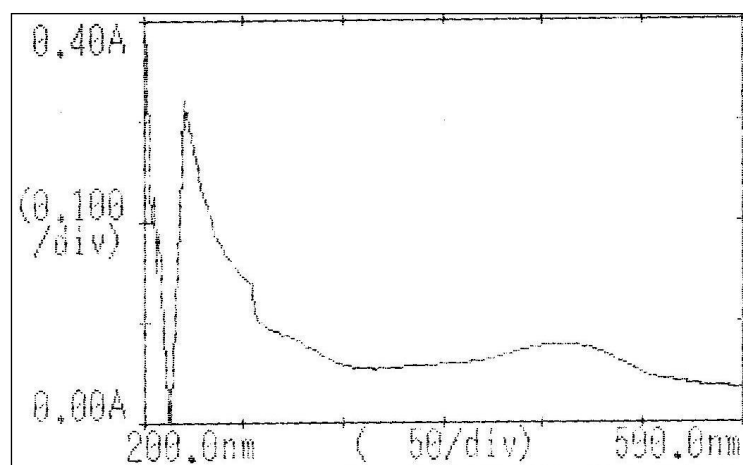
Anexo 7. Espectro RMN ¹³C del ligando **20** en DMSO-d₆



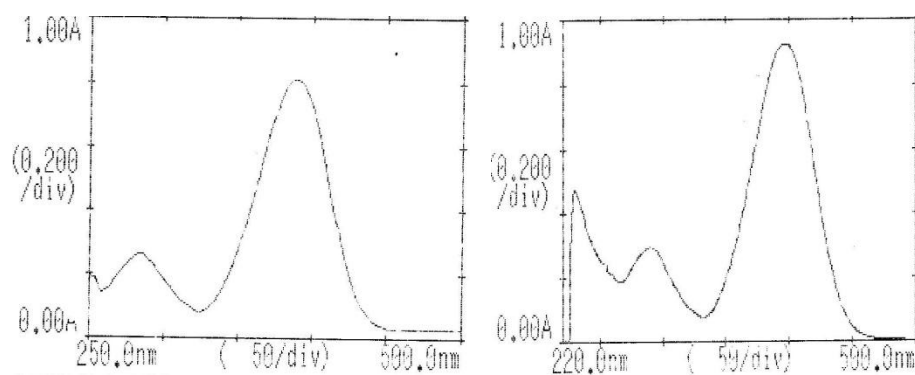
Anexo 8. Experimento RMN-¹³C-DEPT del ligando **20** en DMSO-d₆



Anexo 9. Experimento RMN-HSQC del ligando **20** en DMSO-d₆



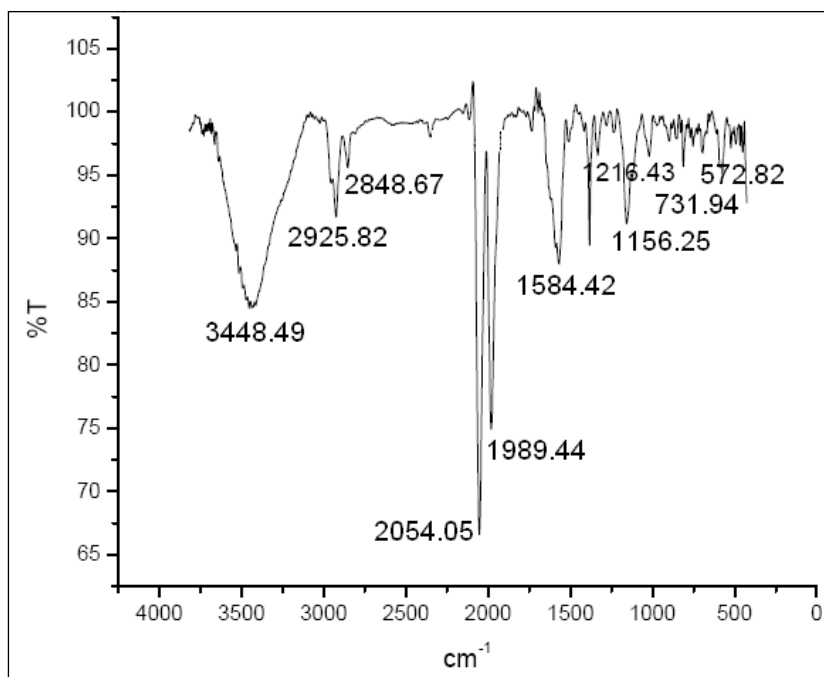
Anexo 10. Espectro UV del compuesto **21**



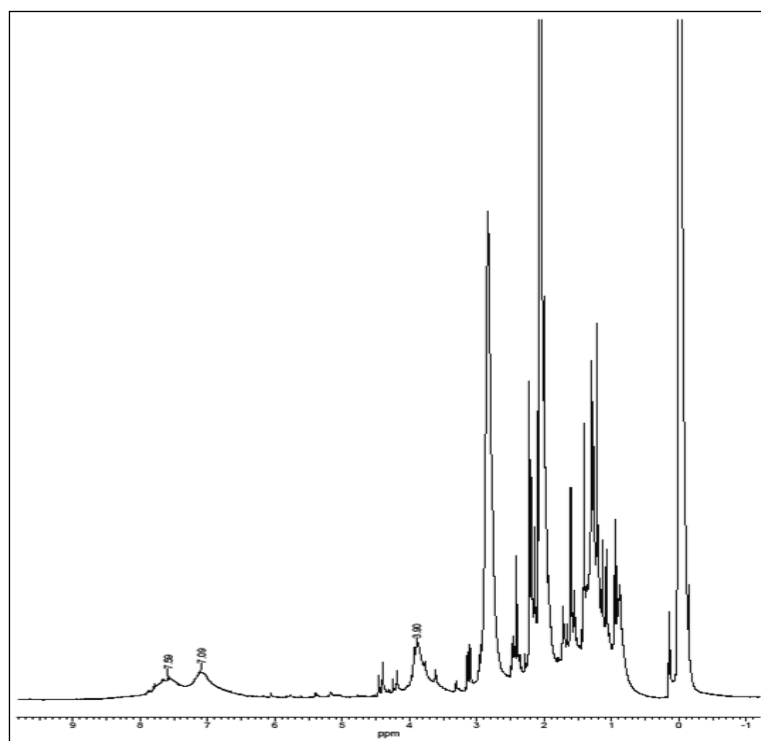
a.

b.

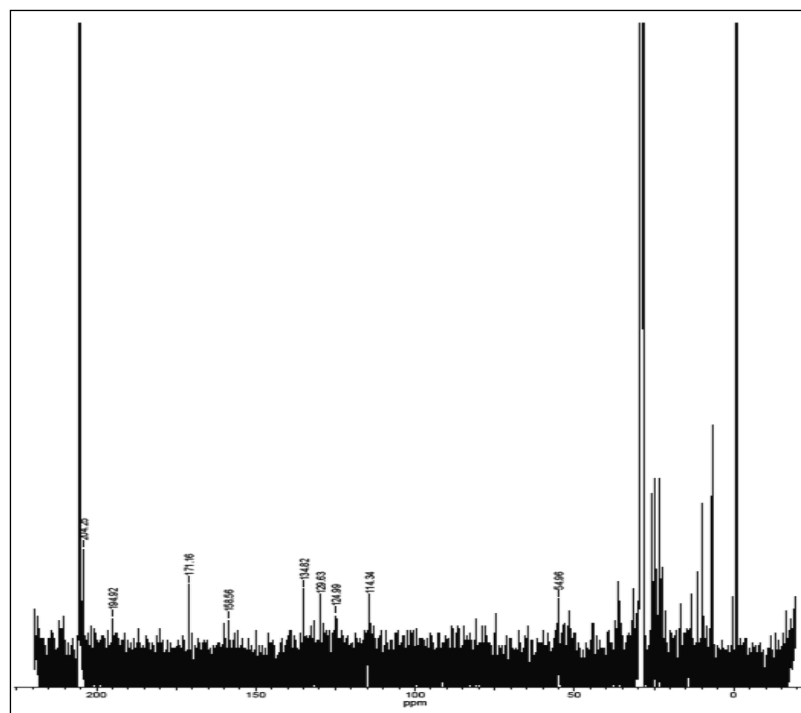
Anexo 11. Experimento del ligando. a. Estado inicial en solución de THF
b.Trancurridas 48 horas en solución de THF.



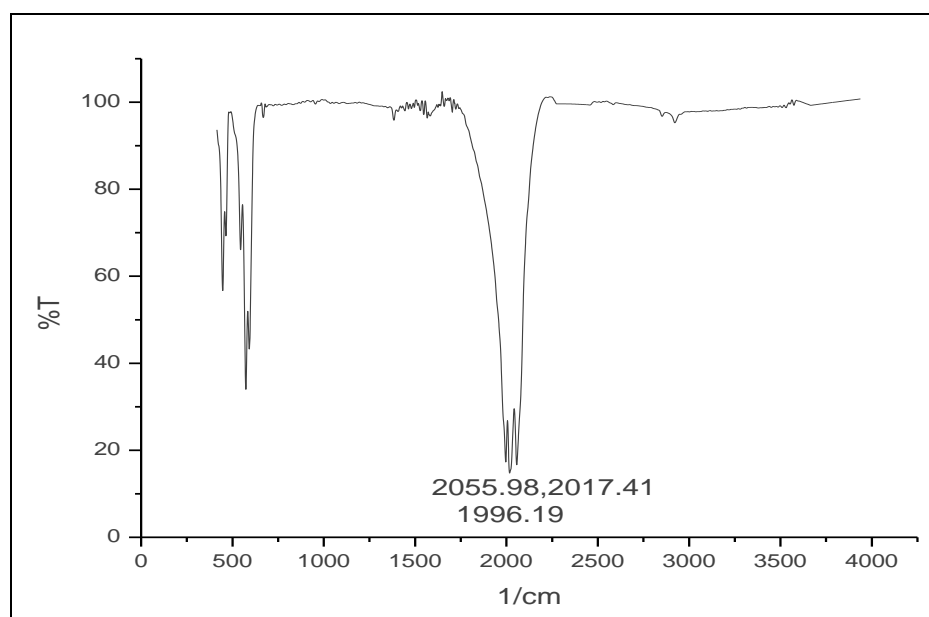
Anexo 12. Espectro IR del compuesto 21



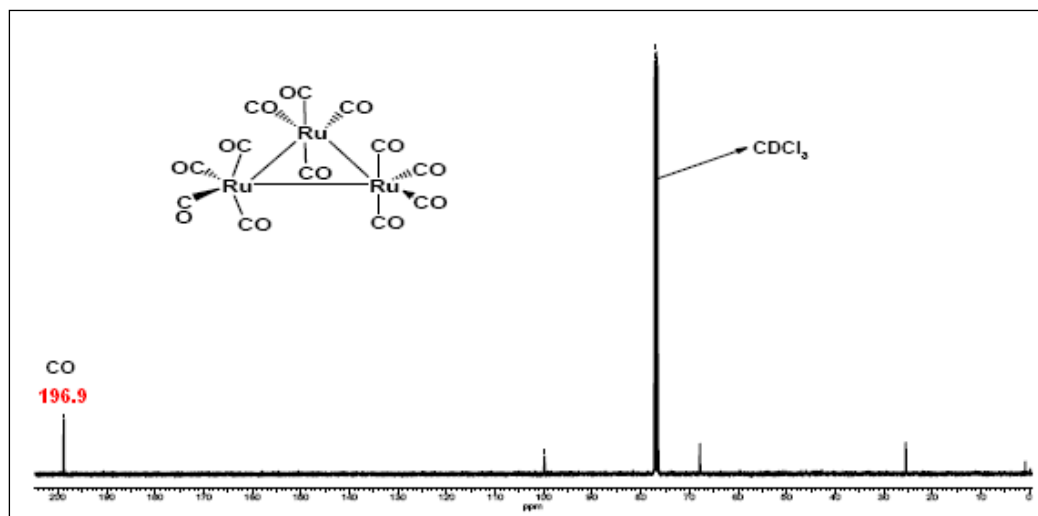
Anexo 13. Espectro RMN ¹H del producto 21



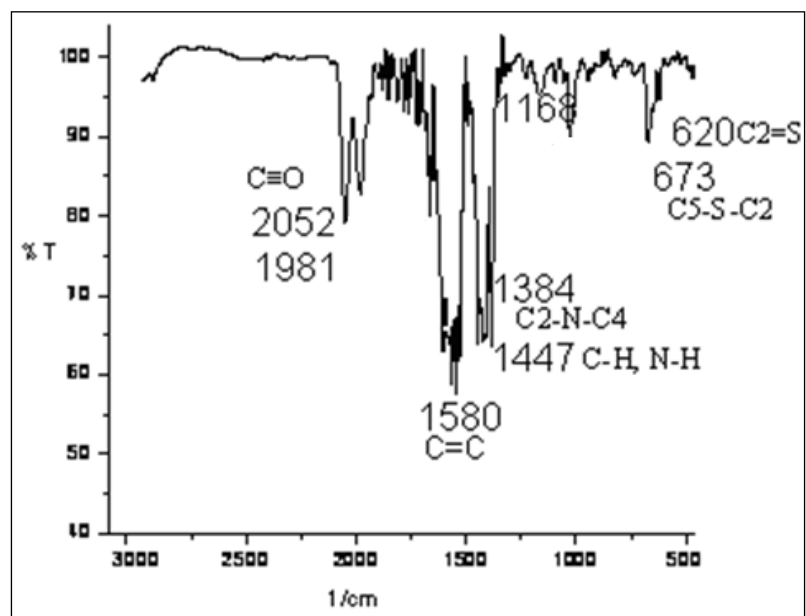
Anexo 14. Espectro RMN ¹³C del producto 21



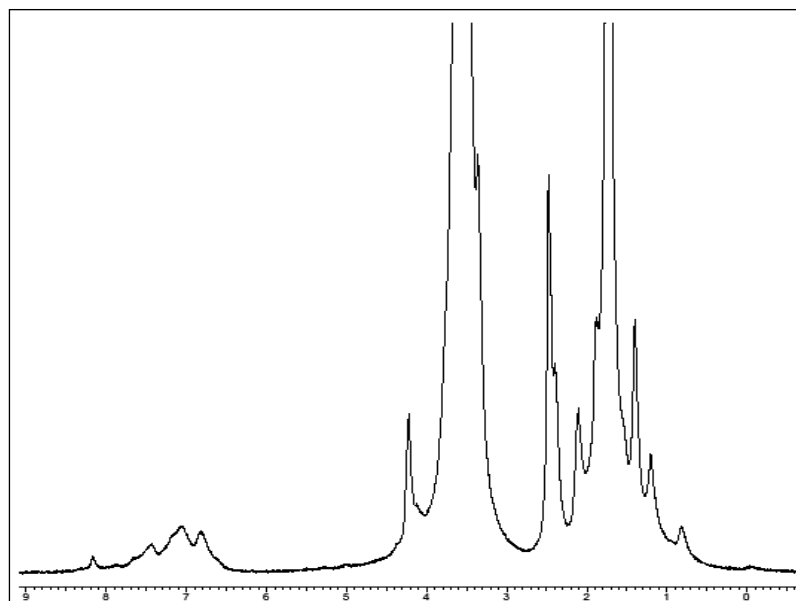
Anexo 15. Espectro IR del cluster 1



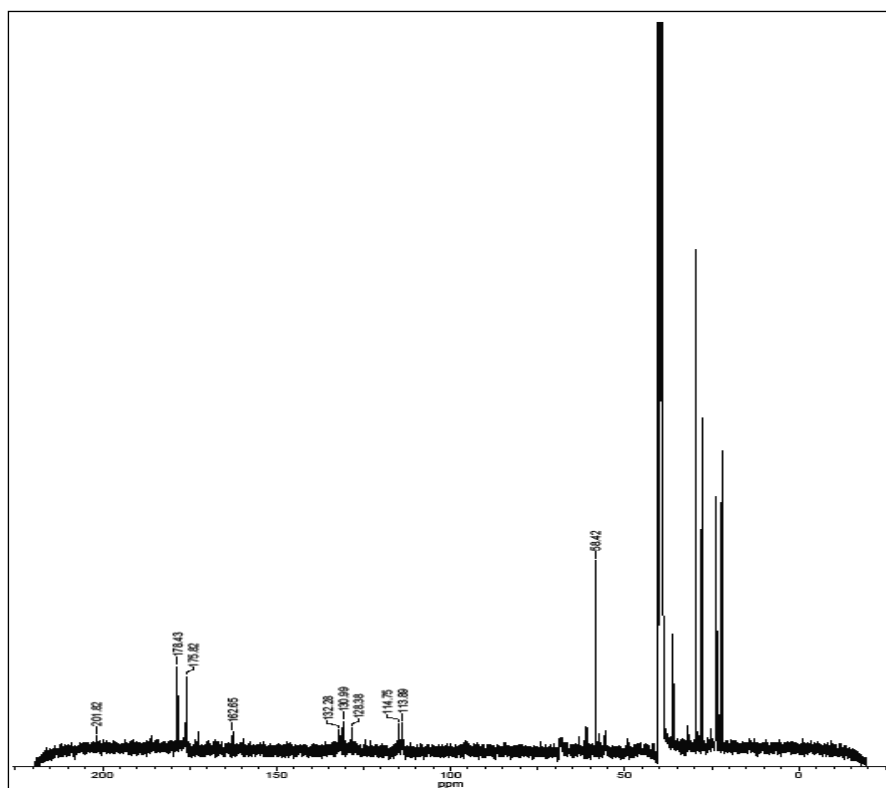
Anexo 16. Espectro RMN ^{13}C del cluster **1**



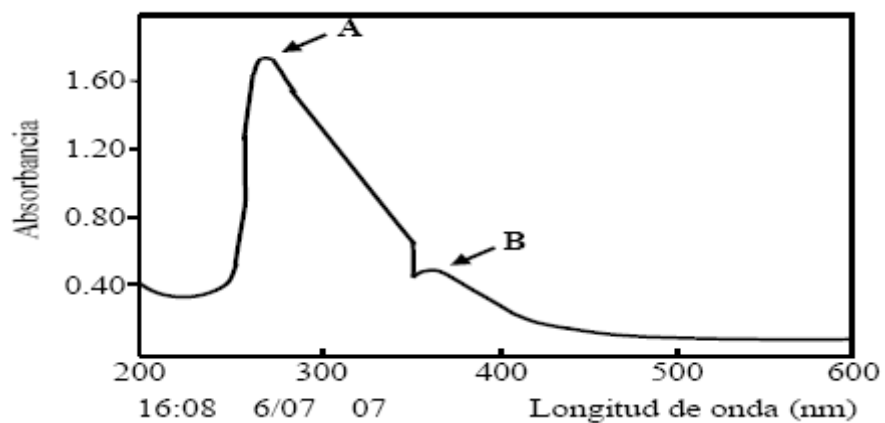
Anexo 17. Espectro IR del Compuesto **22**



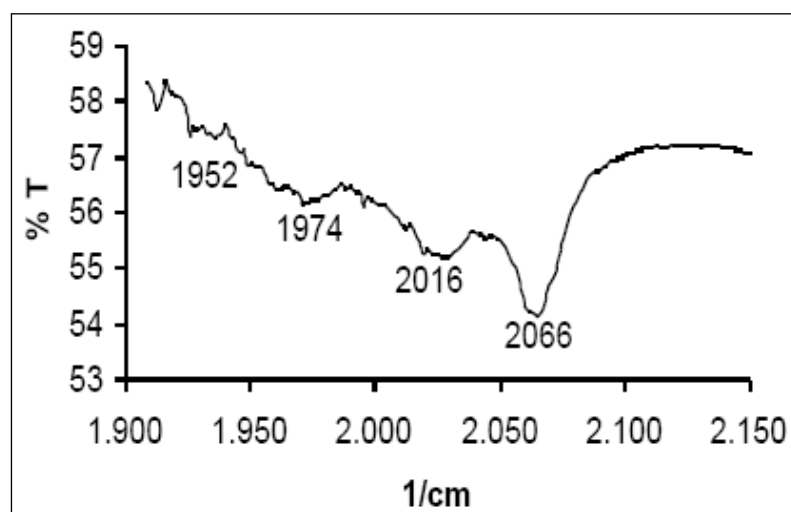
Anexo 18. Espectro RMN ^1H del producto **22**



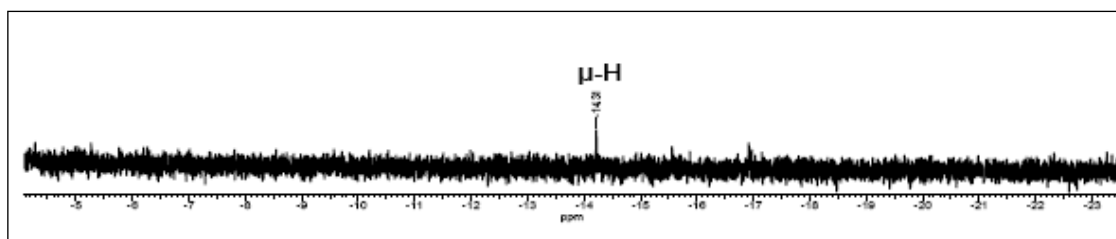
Anexo 19. Espectro RMN ^{13}C del producto **22**



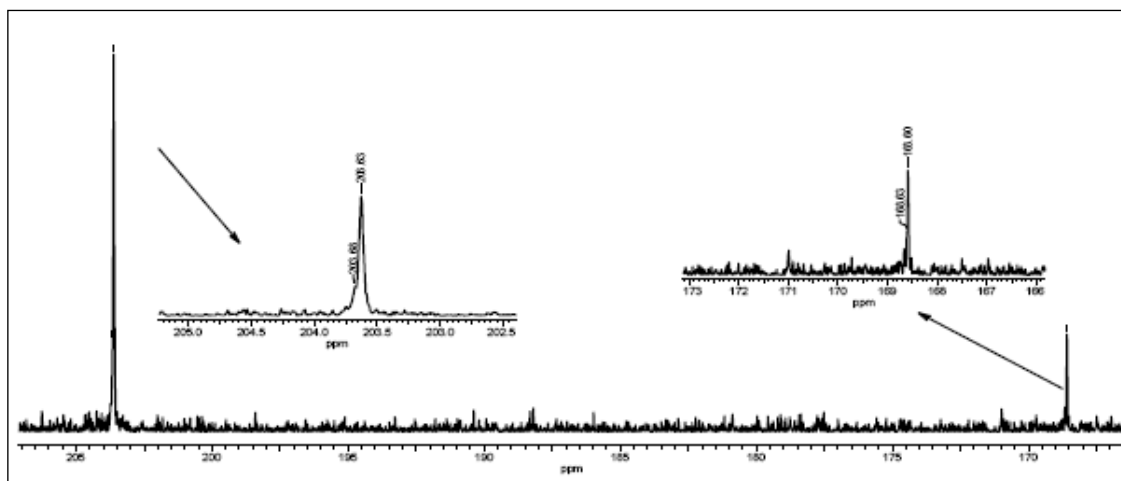
Anexo 20. Espectro UV del cluster **3**



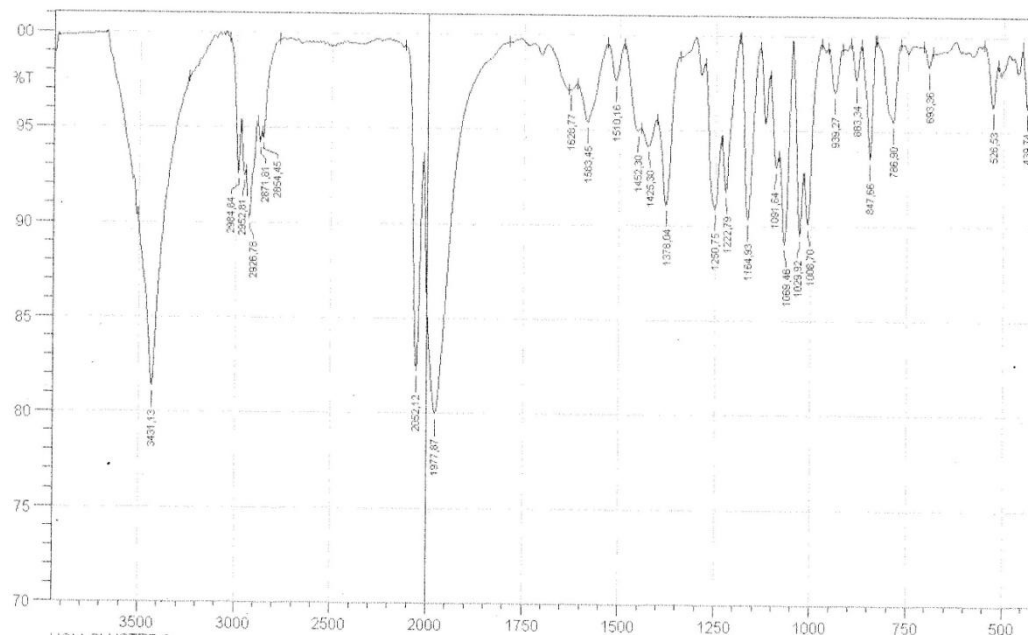
Anexo 21. Espectro IR de la zona carbonílica del cluster **3**



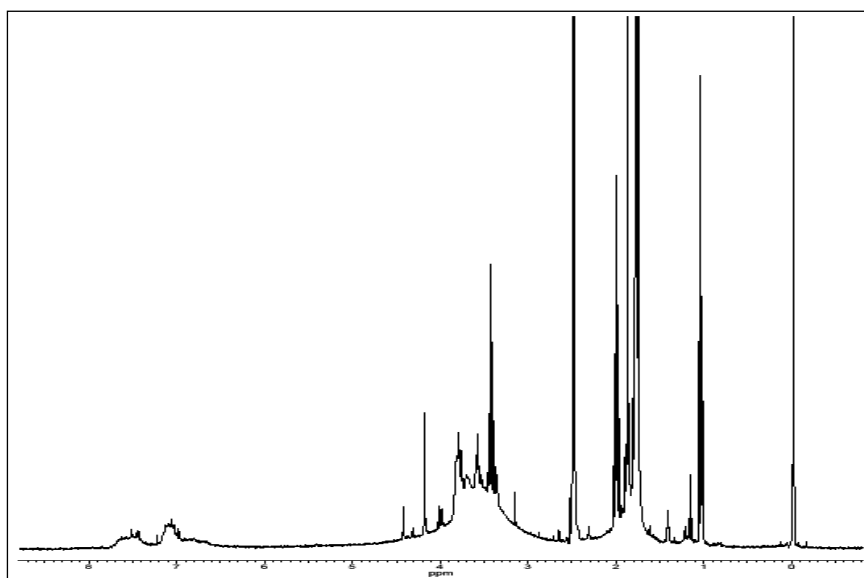
Anexo 22. Espectro RMN ¹H a campo alto del cluster **3** en DMSO-d₆



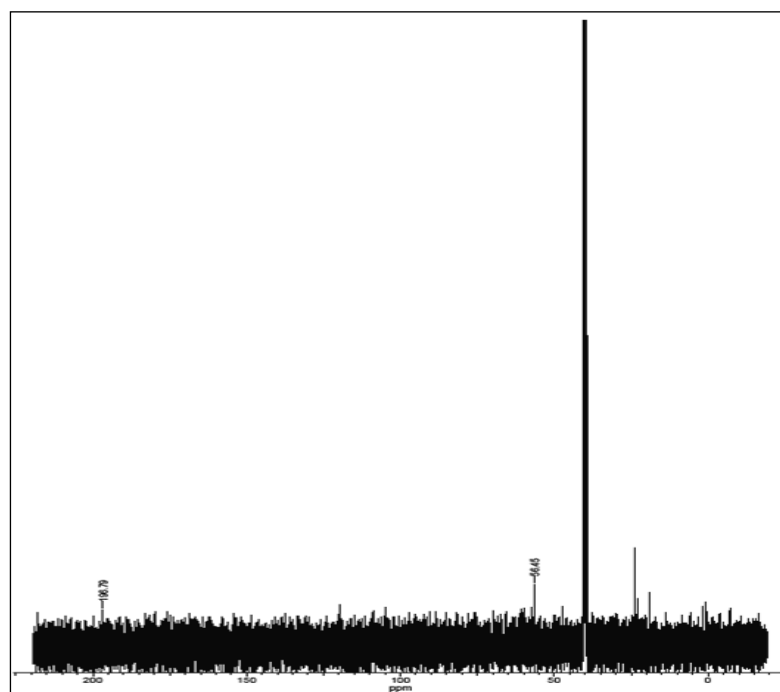
Anexo 23. Espectro RMN ^{13}C del cluster **3** en DMSO- d_6



Anexo 24. Espectro IR del producto **23**



Anexo 25. Espectro RMN ^1H del producto **23**



Anexo 26. Espectro RMN ^{13}C del producto **23**